

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

9

(11)Publication number : 2003-207949

(43)Date of publication of application : 25.07.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
G03G 5/05  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/10  
G03G 9/107  
G03G 15/01  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/20  
G03G 21/00

(21)Application number : 2002-007914

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.01.2002

(72)Inventor : YANAI SHINYA  
KAWAKAMI HIROAKI  
HANDA TOMOHITO  
NONAKA KATSUYUKI  
MIKURIYA YUJI

## (54) COLOR TONER KIT AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a color toner kit by which the electrophotographic characteristic of black toner and that of other toner are the same even in the case of performing the continuous printing of many sheets, each toner is made good in transfer property and the soiling of a member is restrained, and which does not cause fogging and is made excellent in endurance stability.

**SOLUTION:** In the color toner kit, developer is black toner incorporating at least binding resin, low-softening point substance and carbon black, and color toner (yellow toner, magenta toner and cyan toner) incorporating at least the binding resin, the low-softening point substance and a colorant, the weight average molecular weight in molecular weight distribution measured by a GPC of the THF soluble component of the black toner, the yellow toner, the magenta toner and the cyan toner is a specified value, and further a specified difference exists between the black toner and the color toner, then a difference obtained by subtracting the content of the low-softening point substance in the color toner from the content of the low-softening point substance in the black toner is made larger than zero.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-207949

(P2003-207949A)

(43) 公開日 平成15年7月25日 (2003.7.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマンド*(参考)		
G 0 3 G	9/09	C 0 3 G	5/05	1 0 1	2 H 0 0 J
	5/05		9/08	3 6 5	2 H 0 3 0
	9/08		9/10		2 H 0 3 3
	9/087		15/01	J	2 H 0 3 5
	9/10		15/02	1 0 1	2 H 0 6 8
審査請求 未請求 請求項の数52 O L (全 35 頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願2002-7914(P2002-7914)				
(22)出願日	平成14年 1 月16日 (2002. 1. 16)				
(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号				
(72)発明者	谷内 信也 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ ノン株式会社内				
(72)発明者	川上 宏明 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ ノン株式会社内				
(74)代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外 2 名)				
最終頁に続く					

(54) 【発明の名称】 カラートナーキット及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多数枚の連続プリントを行っても、ブラックトナーと他のトナーの電子写真特性が同様であり、かつ各トナーが転写性に優れ、部材への汚染が少なく、カブリのない耐久安定性にすぐれたカラートナーキットを提供する。

【解決手段】 現像剤が、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及びカーボンブラックを含有したブラックトナーと、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及び着色剤を含有したカラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシヤントナー）であるカラートナーキットであり、該ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシヤントナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布における重量平均分子量が特定の値であり、さらにブラックトナーとカラートナーの間で特定の差を有し、かつ該ブラックトナー中の低軟化点物質含有量から該カラートナー中の低軟化点物質含有量を引いた差が、0よりも大きいことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 像担持体と、像担持体面を帯電する帯電工程と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する工程と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像工程と、可視化した現像剤像を転写材に転写する転写工程と、そして転写材上の画像を熱または圧力により固定化する定着工程とを有する画像形成装置を用いる画像形成方法に適用される現像剤であって、該現像剤が、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及びカーボンブラックを含有したブラックトナーと、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及び着色剤を含有したカラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー）であるカラートナーキットであり、該ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布における重量平均分子量が $50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$   
 $20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$   
 $20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$   
 $20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$   
 であり、さらにブラックトナーとカラートナーの差が $30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$   
 $30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$   
 $30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$   
 を満たし、かつ該ブラックトナー中の低軟化点物質含有量から該カラートナー中の低軟化点物質含有量を引いた差が、0よりも大きいことを特徴とするカラートナーキット。（ただし、 $Mw(k)$ はブラックトナーの重量平均分子量、 $Mw(y)$ はイエロートナーの重量平均分子量、 $Mw(m)$ はマゼンタトナーの重量平均分子量、 $Mw(c)$ はシアントナーの重量平均分子量をそれぞれ示す。）

【請求項2】 該ブラックトナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPCにより測定される分子量分布における重量平均分子量と、その他該カラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー）のテトラヒドロフラン（THF）可溶分の分子量分布における重量平均分子量との差が

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 300,000$$

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 300,000$$

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 300,000$$

を満たすことを特徴とする請求項1に記載のカラートナーキット。

【請求項3】 該ブラックトナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分がその他該カラートナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分より多いことを特徴とする請求項1又は2に記載のカラートナーキット。

【請求項4】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーのテトラヒドロフラン（THF）溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が5乃至30質量%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項5】 該ブラックトナーのテトラヒドロフラン（THF）溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が15乃至50質量%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項6】 該トナー中に低軟化点物質を4乃至20質量%含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項7】 該低軟化点物質のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布において、重量平均分子量（ $Mw$ ）と数平均分子量（ $Mn$ ）の比（ $Mw/Mn$ ）が1.0乃至2.0であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項8】 該低軟化点物質の針入度の値が2.0乃至10.0であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項9】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーそしてブラックトナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が0.950乃至0.995であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項10】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーそしてブラックトナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が0.960乃至0.995であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項11】 該トナー粒子は、水系媒体中で生成されたものであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項12】 該トナー粒子は、重合性モノマーおよび着色剤を少なくとも含有する重合性モノマー組成物を重合開始剤の存在下で、溶媒液中で重合する重合法によって製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項13】 該現像剤がトナーとキャリアからなる二成分現像剤として使用され、該キャリアの体積平均による50%径が15乃至60 $\mu m$ 、SF-1が100乃至130であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項14】 該キャリアが磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項13に記載のカラートナーキット。

トナーキット。

【請求項15】 該帯電ローラの表面硬度はアスカーCで30度乃至80度であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項16】 該帯電ローラの表面硬度はアスカーCで40度乃至70度であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項17】 該転写工程が中間転写体を介して転写材に転写するものであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項18】 該画像形成方法がタンデム方式であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項19】 該画像形成装置中の像担持体（感光ドラム）に接するクリーニング部材を持つことを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項20】 該像担持体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、該像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持たない現像兼回収方式であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項21】 該帯電手段よりも上流に位置して、像担持体面上の現像剤を帯電する現像剤帯電制御手段を有することを特徴とする請求項1乃至18、20のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項22】 該定着工程に用いられる定着部材が含フッ素樹脂を使用していることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項23】 該定着工程に用いられる定着部材がフッ素含有ローラ、フッ素含有ベルト、またはフッ素含有フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項24】 該定着工程に用いられる定着部材に対してオイル塗布機構が具備されていないことを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項25】 該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂の重量平均分子量が70,000乃至170,000であることを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項26】 該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂として少なくともポリアリレートの構造を含むことを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のカラートナーキット。

【請求項27】 像担持体と、像担持体面を帯電する帯電工程と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する工程と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像工程と、可視化した現像剤像を転写材に転写する転写工程と、そして転写材上の画像を熱または圧力に

より固定化する定着工程とを有する画像形成装置を用いる画像形成方法において、

該現像剤として、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及びカーボンブラックを含有したブラクトナーと、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及び着色剤を含有したカラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー）を用い、

該ブラクトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布における重量平均分子量が

$$50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$$

$$20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$$

であり、さらにブラクトナーとカラートナーの差が

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$$

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$$

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$$

を満たし、かつ該ブラクトナー中の低軟化点物質含有量から該カラートナー中の低軟化点物質含有量を引いた差が、0よりも大きいことを特徴とする画像形成方法。

（ただし、 $Mw(k)$ はブラクトナーの重量平均分子量、 $Mw(y)$ はイエロートナーの重量平均分子量、 $Mw(m)$ はマゼンタトナーの重量平均分子量、 $Mw(c)$ はシアントナーの重量平均分子量をそれぞれ示す。）

【請求項28】 該ブラクトナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPCにより測定される分子量分布における重量平均分子量とその他該カラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー）のテトラヒドロフラン（THF）可溶分の分子量分布における重量平均分子量との差が

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 300,000$$

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 300,000$$

$$50,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 300,000$$

を満たすことを特徴とする請求項27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 該ブラクトナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分がその他該カラートナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分より多いことを特徴とする請求項27又は28に記載の画像形成方法。

【請求項30】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーのテトラヒドロフラン（THF）溶媒での



ソックスレー抽出による不溶分が5乃至30質量%であることを特徴とする請求項27乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 該ブラックトナーのテトラヒドロフラン（THF）溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が15乃至50質量%であることを特徴とする請求項27乃至30のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 該トナー中に低軟化点物質を4乃至20質量%含有することを特徴とする請求項27乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 該低軟化点物質のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布において、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が1.0乃至2.0であることを特徴とする請求項27乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 該低軟化点物質の針入度の値が2.0乃至10.0であることを特徴とする請求項27乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーそしてブラックトナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が0.950乃至0.995であることを特徴とする請求項27乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーそしてブラックトナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が0.960乃至0.995であることを特徴とする請求項27乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該トナー粒子は、水系媒体中で生成されたものであることを特徴とする請求項27乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナー粒子は、重合性モノマーおよび着色剤を少なくとも含有する重合性モノマー組成物を重合開始剤の存在下で、溶媒液中で重合する重合法によって製造されたものであることを特徴とする請求項27乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該現像剤がトナーとキャリアからなる二成分現像剤として使用され、該キャリアの体積平均による50%径が15乃至60 $\mu$ m、SF-1が100乃至130であることを特徴とする請求項27乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該キャリアが磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項27乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該帯電ローラの表面硬度はアスカーCで30度乃至80度であることを特徴とする請求項27乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 該帯電ローラの表面硬度はアスカーCで40度乃至70度であることを特徴とする請求項27

乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 該転写工程が中間転写体を介して転写材に転写するものであることを特徴とする請求項27乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 該画像形成方法がタンデム方式であることを特徴とする請求項27乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項45】 該画像形成装置中の像担持体（感光ドラム）に接するクリーニング部材を持つことを特徴とする請求項27乃至44のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 該像担持体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、該像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持たない現像兼回収方式であることを特徴とする請求項27乃至44のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項47】 該帯電手段よりも上流に位置していて、像担持体面上の現像剤を帯電する現像剤帯電制御手段を有することを特徴とする請求項27乃至44、46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項48】 該定着工程に用いられる定着部材が含フッ素樹脂を使用していることを特徴とする請求項27乃至47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 該定着工程に用いられる定着部材がフッ素含有ローラ、フッ素含有ベルト、またはフッ素含有フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項27乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 該定着工程に用いられる定着部材に対してオイル塗布機構が具備されていないことを特徴とする請求項27乃至49のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂の重量平均分子量が70,000乃至170,000であることを特徴とする請求項27乃至50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂として少なくともポリアリレートの構造を含むことを特徴とする請求項27乃至51のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて、電気的潜像の形成・現像を行う画像形成方法に適用されるカラートナーキット及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質からなる感光体を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、ついで潜像をトナーを用いて現像を行って可視像とし、必要に

応じて紙の如き転写材（記録材）にトナー画像を転写した後、熱及び／又は圧力により転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。

【0003】最近の複写機やプリンターには、小型化、軽量化、高信頼性といった要求が強まり、トナー性能に対する要求も厳しいものとなってきている。例えば、低温定着性や耐オフセット性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブの如きトナー担持体の表面をより一層汚染しにくい耐久性の優れたトナーが求められている。

【0004】そのような要望を達成するためにトナーの物性、特に分子量を規定した提案が数多くなされてきた。

【0005】特開平3-251853号公報では、分子量分布が複数のピークを有し、最小分子量のピーク的位置が5万以下では、最大分子量のピーク的位置が20万以上である懸濁重合法により得られるトナーが提案されている。しかしながら、低温定着性という観点から現状では更なる改善が求められる。

【0006】特開平3-39971号公報では、GPCにおいて、分子量500～2,000の領域にピークMp1を有し、さらに、分子量10,000～10万の領域にピークMp2を有し、重量平均分子量（Mw）が10,000～80,000であり、数平均分子量（Mn）が1,500～8,000であり、Mw/Mnの比が3以上であるカラートナーが提案されている。この場合には、耐オフセット性に優れ、且つ、彩度が高く鮮明なカラー画像の得られるカラートナーが得られるものであるが、低温定着性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面をより一層汚染しにくいトナーの開発が必要となってきている。

【0007】他にもトナーの分子量分布に関しては、特開平4-356057号公報、特開平7-84380号公報、特開平9-230630号公報等で定着性や現像安定性に優れたトナーが開示されているが、これらはモノクロおよびモノカラー画像形成方法における改善を行っているが、フルカラー画像形成方法においては各色トナーにおける適正な物性が存在し、いまだ改善を求められている。

【0008】これらを解決するため、特開平4-181264号公報、特開平5-341560号公報、特開平11-149187号公報、特開2001-109198号公報等において、フルカラー画像形成方法において黒トナーとその他色トナーの物性を異なるものとして定着性や色再現性を向上させる提案が開示されている。しかし、4色非磁性フルカラートナーを使用した画像形成方法において、定着性、現像性、転写性、耐久安定性、色再現性等の特性を両立するにはいまだ改善を求められている。

【0009】このように種々問題を解決するフルカラートナーの組み合わせが存在しないのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき従来技術の問題点を解決したカラートナーキット及び画像形成方法を提供することにある。

【0011】すなわち、本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、ブラックトナーと他のトナーの電子写真特性が同様であり、かつ各トナーが転写性に優れ、部材への汚染が少なく、カブリのない耐久安定性にすぐれたカラートナーキット及び画像形成方法を提供することにある。

【0012】また、本発明の目的は、トナー画像の定着性を十分に確保でき、被加熱材上画像の先端と後端さらには多数枚通紙において、ブラックトナーと他のトナーが均一な光沢度（グロス）となるようなカラートナーキット及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】また、本発明の目的は、多色トナーが十分混色して色再現性がよく、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム（OHP）画像の透明性に優れた画像を得ることができるカラートナーキット及び画像形成方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、像担持体と、像担持体面を帯電する帯電工程と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する工程と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像工程と、可視化した現像剤像を転写材に転写する転写工程と、そして転写材上の画像を熱または圧力により固定化する定着工程とを有する画像形成装置を用いる画像形成方法に適用される現像剤であって、該現像剤が、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及びカーボンブラックを含有したブラックトナーと、少なくとも結着樹脂、低軟化点物質及び着色剤を含有したカラートナー（イエロートナー、マゼンタトナー及びシヤントナー）であるカラートナーキットであり、該ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシヤントナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布における重量平均分子量が

$$50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$$

$$20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$$

であり、さらにブラックトナーとカラートナーの差が

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$$

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$$

$$30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$$

0

を満たし、かつ該ブラックトナー中の低軟化点物質含有量から該カラートナー中の低軟化点物質含有量を引いた差が、0よりも大きいことを特徴とするカラートナーキット、および画像形成方法に関する。(ただし、 $M_w(k)$ はブラックトナーの重量平均分子量、 $M_w(y)$ はイエロートナーの重量平均分子量、 $M_w(m)$ はマゼンタトナーの重量平均分子量、 $M_w(c)$ はシアントナーの重量平均分子量をそれぞれ示す。)

【0015】

【発明の実施の形態】本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナーにおいては、ブラックトナーと色トナーの分子量分布の関係をそれぞれ所定の範囲とすることにより、電子写真特性が同様であり、かつ各トナーが定着性、現像性、そして転写性に優れ、部材への汚染が少なく、カブリのない耐久安定性にすぐれたものとするところを見出した。

【0016】まず、ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される分子量分布における重量平均分子量が

$$50,000 \leq M_w(k) \leq 800,000$$

$$20,000 \leq M_w(y) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq M_w(m) \leq 500,000$$

$$20,000 \leq M_w(c) \leq 500,000$$

とすることである。

【0017】 $M_w(k)$ が50,000未満であると、画像における黒部位の光沢が高くなりすぎ、特に黒文字での文字認識が容易ではなくなり、目の疲労を増長することになる。

【0018】また、カーボンブラックを用いる非磁性ブラックトナーはカーボンブラックの導電性の高さから電荷リークを起こしやすく、現像性や転写性の低下を起こしやすい。その現象は分子量の低いトナーで起きやすい。したがって、色トナーよりも高い50,000以上の $M_w$ が必要である。

【0019】一方、 $M_w(k)$ が800,000を超えると、低温定着性が悪化することになる。

【0020】 $M_w(y)$ 、 $M_w(m)$ 、および $M_w(c)$ が20,000未満であると、光沢が高くなりすぎ目の疲労を増長することになり、耐ホットオフセット性が悪化することになる。

【0021】 $M_w(y)$ 、 $M_w(m)$ 、および $M_w(c)$ が500,000を超えると、混色性が悪化し、色再現性に満足行かない。

【0022】次にブラックトナーとカラートナーの差が

$$30,000 \leq M_w(k) - M_w(y) \leq 500,000$$

$$30,000 \leq M_w(k) - M_w(m) \leq 500,000$$

0

$$30,000 \leq M_w(k) - M_w(c) \leq 500,000$$

を満たすことである。

【0023】 $M_w(k) - M_w(y)$ 、 $M_w(k) - M_w(m)$ 、および $M_w(k) - M_w(c)$ が30,000未満であると、黒部位と色部位の画像光沢の差が少なくなり、色背景上の黒部位(黒文字)の認識が容易ではなくなり、目の疲労を増長することになる。

【0024】また、カーボンブラックを用いた非磁性ブラックトナーの場合、カーボンブラックの導電性の高さから電荷リークを起こしやすく、現像性や転写性の低下を起こしやすい。

【0025】さらにフルカラー画像形成方法(特に4色を一括転写するような構成)においては、使用する4色のトナーの現像特性および転写特性を同様にする必要性がある。

【0026】本発明の場合、色トナーよりも高い30,000以上高い $M_w$ が必要である。

【0027】 $M_w(k) - M_w(y)$ 、 $M_w(k) - M_w(m)$ 、および $M_w(k) - M_w(c)$ が500,000を超えると、黒部位に対し色部位の画像光沢が大きくなりすぎ、目の疲労を増長することになる。また、黒トナーに対し色トナーの現像性、転写性が低くなりすぎることになる。

【0028】本発明においては $M_w(k) - M_w(y)$ 、 $M_w(k) - M_w(m)$ 、および $M_w(k) - M_w(c)$ が50,000乃至300,000であることがさらに好ましい。

【0029】さらにブラックトナー中の低軟化点物質含有量から該カラートナー中の低軟化点物質含有量を引いた差が、0よりも大きいトナーを用いることである。つまり、ブラックトナー中の低軟化点物質含有量が該カラートナー中の低軟化点物質含有量より多いと言うことである。

【0030】これはカーボンブラックを使用した非磁性ブラックトナーの場合、カーボンブラックがワックスとなじみやすく、離型剤としての効果を落とすためにカラートナーと同等の効果を得るためには含有量を多くする必要性があるためである。

【0031】ここで、THF可溶分の分子量分布の測定方法を以下に示す。

【0032】<THF可溶分の分子量分布の測定方法>ポリエステル樹脂の場合、GPC測定用の試料は以下のようにして作製する。

【0033】結着樹脂をテトラヒドロフラン(THF)中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(樹脂の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィル

ター（ポアサイズ0.45～0.5 $\mu$ m、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。樹脂濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0034】結着樹脂のTHF可溶成分のGPCによる分子量及び分子量分布は、以下の方法で測定される40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 $\mu$ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリエステル試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量为 $10^2$ ～ $10^7$ 程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSKgel G1000H ( $H_{XL}$ ), G2000H ( $H_{XL}$ ), G3000H ( $H_{XL}$ ), G4000H ( $H_{XL}$ ), G5000H ( $H_{XL}$ ), G6000H ( $H_{XL}$ ), G7000H ( $H_{XL}$ ) TSKguard columnの組み合わせが挙げられる。

【0035】特に、カラム構成は、昭和電工社製A-801, 802, 803, 804, 805, 806及び807を連結したものが好ましい。

【0036】本発明においてはイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が5乃至30質量%であると定着性、現像性、そして転写性に優れ、部材への汚染が少なく、カブリのない耐久安定性にすぐれたものとする事ができる。

【0037】ここでTHF不溶分の測定方法を以下に示す。

【0038】＜THF不溶分の測定＞本発明におけるTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）および顔料や磁性体も含めTHFに不溶である成分のトータルでの重量割合を示す。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0039】トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し（ $W_1$ g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出し、THF

溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（ $W_2$ g）。トナー中の顔料や磁性体も含めTHFに不溶であった成分の質量（ $W_2$ g）とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0040】

【数1】

$$\text{THF不溶分（質量％）} = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

【0041】カラートナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が5質量%未満であると、長時間の耐久においてトナーに負荷がかかりつづけた場合など部材の汚染を生じたり、耐高温オフセット性に満足いかないものとなる。

【0042】一方、カラートナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が30質量%を超えると、トナーが全体として硬くなるため低温定着性やOHPの透過性に劣る。

【0043】本発明においては、ブラックトナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が15乃至50質量%であると定着性、現像性、そして転写性に優れ、部材への汚染が少なく、カブリのない耐久安定性にすぐれたものとしてすることができる。

【0044】ブラックトナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が15質量%未満であると、黒文字におけるギラツキにより目の疲労が生じたり、耐高温オフセット性に満足いかないものとなる。

【0045】一方、ブラックトナーのテトラヒドロフラン溶媒でのソックスレー抽出による不溶分が50質量%を超えると、トナーが全体として硬くなりすぎるため低温定着性に劣る。

【0046】本発明のトナーに用いられる低軟化点物質としては、例えば、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸およびその金属塩、アミドワックス、ケトンワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられるが、カラートナーに使用する場合は結晶性が高いとOHPの透過性を妨げることから、アミドワックス、エステルワックスが好ましい。

【0047】本発明においてはトナー中に低軟化点物質を4乃至20質量%含有するのが良い。

【0048】トナー中の低軟化点物質が4質量%未満であると、耐オフセット性に満足がいけない。また、トナー中の低軟化点物質が20質量%を超えると、現像性や転写性を低下させることになる。

【0049】また、本発明に用いられる低軟化点物質はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布において、重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）が

1. 0~2. 0であることが好ましい。

【0050】これは低軟化点物質の $M_w/M_n$ の値が1. 0に近いほど分子量分布がシャープであることを表す。具体的には定着時に熱がかかったときに良好な溶解特性を示し、トナー表面への染み出しが早く、良好な定着特性を示す。

【0051】低軟化点物質のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布において、重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）が2. 0より大きいと低軟化点物質のトナー表面への染み出しが遅くなり、定着特性が悪くなる。

【0052】低軟化点物質の分子量はGPCにより次の条件で測定される。

（GPC測定条件）装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0. 1%アイオノール添加）

流速：1. 0ml/min

試料：0. 15%の試料を0. 4ml注入

【0053】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に当たっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0054】本発明においては、低軟化点物質の針入度が2乃至10であると、耐久に伴う帯電ローラや感光体へのトナー融着を抑制することができる。さらに外添剤の遊離、埋め込みによる転写残を軽減することができる。

【0055】本発明における低軟化点物質類の針入度は、JIS K-2207に準拠し測定される値である。具体的には、直径約1mmで頂角9°の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させた時の貫入深さを0. 1mmの単位で表した数値である。本発明中での試験条件は試料温度が25℃、加重0. 98N（100g）、貫入時間5秒である。

【0056】低軟化点物質の針入度が2未満であると、離型効果が発揮されず、耐オフセット性に満足がいかない。また、低軟化点物質の針入度が10を超えると現像性や転写性を低下させたり、ブロッキングを起こすことになる。

【0057】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0058】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-

-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂があげられる。

【0059】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル系単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0060】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

【0061】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；例えば、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0062】架橋剤の添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.001~10質量部が好ましい。

【0063】本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0064】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0065】例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。また、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、ノンメタルカルボン酸系化合物等が挙げられる。また、上記荷電制御化合物をベンダントした樹脂をトナー中に内添させても良い。

【0066】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0067】例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或は2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。また、上記荷電制御化合物をベンダントした樹脂をトナー中に内添させても良い。

【0068】これらの荷電制御剤は、樹脂成分100質量部に対して、0.01~20質量部（より好ましくは0.5~10質量部）使用するのが良い。

【0069】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0070】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、166、168、177、179、180、181、183、185、191、192、199等が好適に用いられる。

【0071】また、染料としてC. I. Solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C. I. Disperse Yellow 42、64、201、211等があげられる。

【0072】また、必要に応じてイエロー顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0073】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジクトピロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254やC. I. Pigment Violet 19等が特に好ましい。

【0074】また、必要に応じてマゼンタ顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0075】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. Pigment Blue 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0076】また、必要に応じてシアン顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0077】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0078】次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。本発明に用いられるトナ



一は、粉碎トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することが可能である。

【0079】本発明において、粉碎トナーの製造方法は、結着樹脂、低軟化点物質、着色剤としての顔料、染料又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し；得られた混合物を加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、樹脂成分を互いに相溶せしめた中に低軟化点物質、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ；得られた混練物を冷却固化後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0080】さらに必要に応じてトナーと所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に用いられるトナーを得ることができる。

【0081】本発明において、重合トナーの製造方法は、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め一次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0082】しかしながら、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在した時に環境特性を悪化させやすい。

【0083】従って、本発明においては比較的容易に粒度分布がシャープな微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【0084】本発明のトナー製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中に低軟化点物質、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモナイザー等により分散せしめる。好ましくは

単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0085】本発明に用いられるより好ましいトナーは、透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナーの断面測定法で低軟化点物質が、外殻樹脂層で内包化された直接重合法を用いて製造されたものである。定着性の観点から多量の低軟化点物質をトナーに含有せしめる必要性から、必然的な低軟化点物質を外殻樹脂中に内包化せしめる必要がある。内包化せしめない場合のトナーは、粉碎工程において特殊な凍結粉碎を利用しないと十分な微粉碎化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、装置へのトナー融着も発生し甚だ好ましくない。また冷凍粉碎においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナーが吸湿した場合においてはトナーの作業性低下を招き、更に乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。該低軟化点物質を内包化せしめる具体的な方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コアシェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0086】本発明においてトナーの断面を測定する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナーの断面形態を測定した。本発明においては、用いる該低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0087】重合法によりトナーを製造する場合に用い

られるラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体あるいは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0088】単官能性重合性単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンなどのスチレン系重合性単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $iso$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $iso$ -ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $iso$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $iso$ -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類などのビニル系重合性単量体等が挙げられる。

【0089】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレ

ングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0090】前記単官能性重合性単量体を単独あるいは2種以上組み合わせて、また、単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせて使用することができる。また、前記多官能性重合性単量体を架橋剤として使用することも可能である。

【0091】本発明において、トナーにコアシェル構造を形成せしめるためには、極性樹脂を併用することが好ましい。本発明に使用できる極性重合体及び極性共重合体の如き極性樹脂を以下に例示する。

【0092】極性樹脂としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくは含窒素単量体とスチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体；ポリエステル；エポキシ樹脂；が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和または不飽和のポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0093】重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、ジ- $t$ -ブチルペルオキシド、ジクシルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,2'-ビス(4,4- $t$ -ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-( $t$ -ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系開始剤や、過酸化物を側鎖に有する高分子開始



剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素などが使用される。

【0094】重合開始剤は重合性単量体100質量部の0.5~20質量部の添加量が好ましく、単独で又は、併用しても良い。

【0095】また、本発明では分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては0.001~15質量部である。

【0096】本発明において、乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合、ヘテロ凝集法を用いる重合法等によって、重合法トナーを製造する際に用いられる分散媒には、いずれか適当な安定剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-*e*-*u*-メタクリル酸)共重合体やノニオン系或はイオン系界面活性剤などが使用される。

【0097】また、乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合性単量体100質量部に対して0.2~30質量部を使用することが好ましい。

【0098】これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0099】また、これら安定化剤の微細な分散の為に、0.001~0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0100】本発明におけるトナーの円相当径、円形度、及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型

(東亜医用電子社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出し、平均円形度は下式で得られた円形度の相加平均によって求められる。

【0101】

【数2】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0102】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さで定義する。

【0103】本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合には1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0104】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムテ社製)に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものを、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

【0105】トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000~1万個/μlとなるように該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナー粒子の円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0106】本発明のトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキットグラムにおける平均円形度は、0.950乃至0.995が好ましい。より好ましい平均円形度及び円形度標準偏差は、0.960乃至0.995でかつ0.040未満が好ましい。

【0107】平均円形度が0.950未満の場合には、トナー形状がかなり不定形になるために、連続通紙時のトナー転写効率が悪くなり、感光体上に転写残トナーがおおく、現像兼回収がし難くなる。

【0108】平均円形度が0.995を超える場合には、製造面において、再現性、収率が著しく悪化し、コストアップにつながる。

【0109】円形度標準偏差が0.04を超える場合には、トナーの形状分布が広がるために、均一転写が悪化し、現像兼回収がし難くなる。

【0110】本発明のトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤用として使用できる。一成分系現像剤として、磁性体を含むしない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電しスリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0111】次に本発明に使用可能なキャリアについて説明をする。

【0112】本発明のキャリア粒子の体積基準の50%粒径及び粒度分布の測定方法は、シンパテック (SYN PATEC) 社製で乾式分散機 (ロドス <RODOS>) を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置 (ヘロス <HELOS>) を用いて、フィードエア圧力3 bar、吸引圧力0.1 barの条件で測定した。

【0113】キャリア粒径は、体積基準による50%粒径 (D) が好ましくは15~60 μm、より好ましくは25~50 μmであることがよい。さらにキャリアは、50%粒径の2/3以下の粒径 (2D/3≦) の粒子の含有量が、好ましくは5体積%以下、より好ましくは

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長を示し、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0118】形状係数SF-1は、粒子の丸さの度合を示し、100が真球である。キャリアのSF-1が130より大きい場合には、トナー付着防止のために添加した微粉末 (A) がキャリアの凹部に過剰に溜まるためにキャリアの帯電付与性が不均一な物となったり、ドラム表面を傷つけやすくなる。

【0119】本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、下記式 (1) 又は (2) で表される磁性を有するマグネタイト又はフェライトが挙げられる。



(式中、Mは3価、2価又は1価の金属イオンを示す。)

【0120】Mとしては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb及びLiが挙げられ、こゝらは、単独あるいは複数で用いることができる。

【0121】上記の磁性を有する金属化合物粒子の具体的化合物としては、例えば、マグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Fe系フェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Mn-Fe系フェライト、Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト及びCu-Zn-Fe系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

0.1~5体積%であることが良い。

【0114】キャリアの50%粒径が15 μm未満である場合には、キャリアの粒度分布の微粒子側の粒子による非画像部へのキャリア付着を良好に防止できない場合がある。キャリアの50%粒径が60 μmより大きい場合には、磁気ブラシの剛直さによるはきめは生じないが、大きさ故の画像のムラを生じてしまう場合がある。

【0115】キャリアの形状としては、形状係数SF-1の値が好ましくは100~130であるとよい。

【0116】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800) を用い倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex I II) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0117】

【数3】

【0122】さらに、本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、上記の磁性を有する金属化合物と下記の非磁性の金属化合物とを混合して用いても良い。

【0123】非磁性の金属化合物としては、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO、MnO<sub>2</sub>、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、CuO、ZnO、SrO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZrO<sub>2</sub>が挙げられる。この場合、1種類の金属化合物を用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも2種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるためにより好ましい。

【0124】組み合わせの具体例としては、例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトとr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネタイトとSiO<sub>2</sub>、マグネタイトとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネタイトとTiO<sub>2</sub>、マグネタイトとCa-Mn-Fe系フェライト、マグネタイトとCa-Mg-Fe系フェライトが好ましく用いることができる。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることができる。

【0125】本発明に用いるキャリアコア粒子の結着樹脂としては、熱硬化性樹脂であり、一部または全部が3次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こり難く、さらに、被覆樹脂を、より良好に被覆することができ

る。

【0126】磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に以下に記載する方法に限定されるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解されているような溶液中から、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉の少ない磁性体分散型樹脂キャリアコアを得る方法が、好適に用いられる。

【0127】本発明においては、高画質化を達成するために重量平均粒径が1~10 $\mu$ mの小粒径トナーと組み合わせて用いられるキャリアの場合、キャリア粒径もトナーの粒径に応じて小粒径化することが好ましく、上述した製造方法ではキャリア粒径を小粒径化させても平均粒径に関係なく微粉の少ないキャリアを製造できることから特に好ましい。

【0128】キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、 $\beta$ -クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*p*-メチルフェニルエーテル、*p*-クロロフェニルエーテル、*p*-ブロムフェニルエーテル、*p*-ニトロフェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

【0129】これらのモノマーは単独または混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

【0130】前述したように、キャリアコア粒子の結着

樹脂は3次元的に架橋されていることが好ましいが、結着樹脂を3次元的に架橋させるための架橋剤としては、重合性の2重結合を一分子当たり2個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。このような架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド及びジビニルスルホンが挙げられる。これらは、2種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合物にあらかじめ混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。

【0131】その他のキャリアコア粒子の結着樹脂のモノマーとして、エポキシ樹脂の出発原料としてなるビスフェノール類とエピクロロヒドリン；フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の尿素とアルデヒド類；メラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【0132】もっとも好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、*m*-クレゾール、3,5-キシレノール、*p*-アルキルフェノール、レゾルシル、*p*-tert-ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

【0133】これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミンの如きアミン類を挙げることができる。

【0134】本発明において、キャリアコアに含有される金属化合物は、親油化処理されていることが磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること及び金属化合物粒子のキャリアからの脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属化合物を分散させたキャリアコア粒子を形成する場合、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解している液中から重合反応が進むと同時に溶液に不

溶化した粒子が生成する。そのときに金属酸化物が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。更に、親油化処理を施した金属化合物を用いた場合、フッ化カルシウムの如き懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア表面に残存することによる帯電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。また、懸濁安定剤が表面に存在しないこと及び、それに付随する弊害を無くすことで、吸着水分量を本発明の範囲内に制御することを容易にしている。

【0135】親油化処理は、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基から選ばれた、1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。特に、本発明の吸着水分量の範囲を容易に達成し、帯電付与能が安定したキャリアを得るためには、エポキシ基が好ましく用いられる。

【0136】磁性金属酸化物粒子は、磁性金属酸化物粒子100質量部当り好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.2~6質量部の親油化処理剤で処理されているのが磁性金属酸化物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

【0137】エポキシ基を有する親油化処理剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)トリメトキシシラン、エピクロロヒドリン、グリシドール及びスチレン-(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

【0138】アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、エチレンジアミン、エチレントリアミン、スチレン-(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びイソプロピルトリ(N-アミノエチル)チタネート等が用いられる。

【0139】メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸及び $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられる。

【0140】キャリアコア表面を被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン

樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレインとテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリフタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0141】中でもシリコン樹脂は、コアとの密着性、スベント防止の観点から、好ましく用いられる。シリコン樹脂は、単独で用いることもできるが、被覆層の強度を高め好ましい帯電に制御するために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。更に、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、キャリアコア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、その後の被覆層が、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

【0142】カップリング剤としては、アミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、良好にトナーに負帯電特性を付与できる。更に、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている親油化処理剤と、シリコン樹脂の両者を活性化させるため、シリコン樹脂のキャリアコアとの密着性を更に高め、同時に樹脂の硬化を促進することでより強固な被覆層を形成することができる。

【0143】以下、実施例の好ましい形態の画像形成装置(画像記録装置)について説明する。

【0144】図1は本発明に従う画像形成装置例の概略構成模型図である。本例の画像形成装置は、転写方式電子写真プロセス利用、接触帯電方式、反転現像方式、クリーナレス、最大通紙サイズがA3サイズのレーザビームプリンタである。

【0145】(1)プリンタの全体的概略構成

a) 感光ドラム

1は回転ドラム型の電子写真感光体(以下、感光ドラムと記す)である。この感光ドラム1は、図3の層構成模型図のように、アルミニウム製シリンダ(導電性ドラム基体)1aの表面に、光の干渉を抑え、上層の接着性を

向上させる下引き層 1 b と、光電荷発生層 1 c と、電荷輸送層 1 d の 3 層を下から順に塗り重ねた構成をしている。

【0146】本発明の感光ドラムは上記に限られるものではない。以下につき電子写真感光体の典型的な構成について、図 3、図 4 および図 5 により説明する。

【0147】感光層が有機光導電体を主成分として構成され、有機光導電体としては、ポリビニールカルバゾール等の有機光導電性ポリマーを用いたもの、あるいは低分子量の有機光導電性物質を結着樹脂中に含有したものなどがある。

【0148】図 3 の電子写真感光体は、導電性支持体 1 6 上に感光層 1 7 が設けられており、この感光層 1 7 は結着樹脂中に電荷発生物質 1 8 を分散含有した電荷発生層 1 9 と電荷輸送層 2 0 の積層構造である。この場合電荷輸送層 2 0 は、電荷発生層 1 9 の上に積層されている。図 4 の電子写真感光体は、図 3 の場合と異なり、電荷輸送層 2 0 は電荷発生層 1 9 の下に積層されている。この場合、電荷発生層 1 9 中には電荷輸送物質が含有されていてもよい。図 5 の電子写真感光体は、導電性支持体 1 6 上に感光層 1 7 が設けられており、この感光層 1 7 は結着樹脂中に電荷発生物質 1 8 と電荷輸送物質（図示せず）が含有されている。これらのうち、図 5 に示すように、導電性支持体 1 6 側から電荷発生層 1 9、次いで、電荷輸送層 2 0 の順で積層されている構造の感光体が本発明においては好ましい。

【0149】導電性支持体 1 6 としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属、紙、プラスチックなどの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムなどが用いられる。また、これらの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムは、必要に応じて導電性ポリマー層、あるいは酸化スズ、酸化チタン、銀粒子などの導電性粒子を含有する樹脂層を有していてもよい。

【0150】また、導電性支持体 1 6 と感光層 1 7 の間にはバリアー機能と下引き機能を持つ下引き層（接着層）を設けることができる。

【0151】下引き層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。その膜厚は 0.2～2 μm 程度である。

【0152】電荷発生物質としては、ビリリウム、チオピオリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントラントロン顔料、ジベンズビレンキノロン顔料、ピラトロン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

【0153】電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラズリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタ

ン系化合物、ポリアリーールアルカン系化合物などを用いることができる。

【0154】電荷発生層 1 9 は、上記電荷発生物質を 0.5～4 倍量の結着剤樹脂、および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは 5 μm 以下、特には 0.01～1 μm の範囲が好ましい。

【0155】電荷輸送層 2 0 は、一般的には上記電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は 2 : 1～1 : 2 程度である。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類、などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は 10℃～200℃、好ましくは 20℃～150℃の範囲の温度で 5 分～5 時間、好ましくは 10 分～2 時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。生成した電荷輸送層の膜厚は 5～30 μm、特には 10～25 μm の範囲が好ましい。

【0156】電荷発生層 1 9 および電荷輸送層 2 0 を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、および不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリアリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【0157】また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤など種々の添加剤を含有させることができる。

【0158】b) 帯電手段

2 は感光ドラム 1 の周面を一様に帯電処理する帯電手段としての接触帯電装置（接触帯電器）であり、本例は帯電ローラ（ローラ帯電器）である。

【0159】この帯電ローラ 2 は、芯金 2 a の両端部をそれぞれ不図示の軸受け部材により回転自在に保持させると共に、押し圧ばね 2 e によって感光ドラム方向に付勢して感光ドラム 1 の表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラム 1 の回転に従動して回転する。感光ドラム 1 と帯電ローラ 2 との圧接部が帯電部（帯電ニップ部）a である。

【0160】帯電ローラ 2 の芯金 2 a には電源 S 1 より所定の条件の帯電バイアス電圧が印加されることにより

回転感光ドラム1の周面が所定の極性・電位に接触帯電処理される。本例において、帯電ローラ2に対する帯電バイアス電圧は直流電圧( $V_{dc}$ )と交流電圧( $V_{ac}$ )とを重畳した振動電圧である。

【0161】直流電圧;  $-500V$

交流電圧; 周波数  $f$   $1000Hz$ 、ピーク間電圧  $V_{pp}$   $1400V$ 、正弦波とを重畳した振動電圧であり、感光ドラム1の周面は $-500V$ (暗電位 $V_d$ )に一樣に接触帯電処理される。

【0162】帯電ローラ2の長手長さは $320mm$ であり、図2の層構成模型図のように、芯金(支持部材)2aの外回りに、弾性層2bと、抵抗制御層2cと、表面層2dを下から順次に積層した3層構成である。弾性層2bは帯電音を低減するための発泡スポンジ層であり、抵抗制御層2cは帯電ローラ全体として均一な抵抗を得るための導電層であり、表面層2dは感光ドラム1上にピンホール等の欠陥があってもリークが発生するのを防止するために設けている保護層である。

【0163】さらに詳細に説明する。

【0164】図2において、2は帯電部材、2aは導電性支持体、2bは弾性層、2cは抵抗制御層、2dは表面層を示す。帯電ローラは抵抗制御層2cのない弾性層2bと表面層2dの構成であってもよい。

【0165】本発明に用いられる導電性支持体2aは、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム及びニッケル等の金属を用いることができる。更に、これらの金属表面に防錆や耐傷性付与を目的としてメッキ処理を施しても構わないが、導電性を損なわないことが必要である。

【0166】帯電ローラ2において、弾性層2bには、帯電ローラ2の感光体1に対する良好な均一密着性を確保するために適当な弾性を持たせてある。

【0167】弾性層2bの導電性はゴム等の弾性材料中にカーボンブラック等の導電性粒子あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を添加することにより調整される。弾性はプロセス油及び可塑剤等の添加により調整される。弾性層2bの具体的弾性材料としては、例えば、天然ゴム、エチレンプロピレンジエンメチレンゴム(EPDM)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、シリコンゴム、ウレタンゴム、エビクロルヒドリンゴム、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)及びクロロpreneゴム(CR)等の合成ゴム、更にはポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂及びフッ素樹脂等の樹脂も挙げられる。また、前述の弾性材料の発泡体を弾性層2bに用いてもよい。

【0168】本発明においては、帯電ローラの表面硬度をアスカ-Cで $30$ 度乃至 $80$ 度とすることで、転写残トナーを帯電ローラ表面にもドラム表面にも付着(固着)するのを抑制し、さらに帯電ローラと感光ドラムとのニップ部でのトナーダメージを軽減することで、帯電

ローラ汚染による画像欠陥やそれにもなう転写不良画像を抑制することができる。

【0169】帯電ローラの表面硬度がアスカ-Cで $30$ 度未満であると、転写残トナーが帯電ローラ表面に固着して均一な帯電ができなくなる。

【0170】帯電ローラの表面硬度がアスカ-Cで $80$ 度を超えると、ドラムへのトナーの押し付けが強くなりすぎ、転写残トナーがドラム表面に固着して均一な画像が得られなくなる。

【0171】さらに本発明においては帯電ローラの表面硬度をアスカ-Cで $40$ 度乃至 $70$ 度とすることが上述の効果を高める上で好ましい。

【0172】前記弾性層の電気抵抗は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega \cdot cm]$ の範囲の導電性を有していることが好ましい。また、膜厚は導電性支持体の径にもよるので、特に制限を受けるものではない。

【0173】表面層2dは弾性層2b中の可塑剤等の帯電ローラ表面へのブリードアウトを防止するためや帯電ローラ表面の滑り性や平滑性を維持するために設けることが多い。表面層2dは塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0174】表面層2dを塗工により設ける場合、具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂等の樹脂、更にはエビクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロpreneゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。塗工方法としては、浸漬塗工法、ロール塗工法及びスプレー塗工法などがよい。

【0175】また、表面層2dをチューブを被覆することにより設ける場合、具体的な材料としては、ナイロン12、PFA(4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、FEP(4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合樹脂)、更にはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系及びポリアミド系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0176】チューブは熱収縮性チューブであってもよいし、非熱収縮性チューブであってもよい。表面層2dにも適度な導電性を持たせるため、カーボンブラック及びカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物等の導電剤が用いられる。

【0177】前記表面層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{14} [\Omega \cdot cm]$ の範囲であることが好ましい。

【0178】また、膜厚は、 $2$ 乃至 $500 \mu m$ であることが好ましい。より好ましくは、 $2$ 乃至 $250 \mu m$ である。

【0179】抵抗制御層2cは帯電部材の抵抗を制御するために設けることが多い。抵抗制御層2cの具体的材



料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等の樹脂、さらにはエピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロプレナム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。抵抗制御層 2c にも抵抗調整を目的として、カーボンブラックやカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を分散することができる。

【0180】抵抗制御層 2c もまた塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0181】前記抵抗制御層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$  の範囲であることが好ましい。

【0182】また、膜厚は、10乃至1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、10乃至750 $\mu\text{m}$ である。

【0183】本発明における体積抵抗率の測定は、JIS K 6911 に準じて行ったものである。

【0184】図2において、2fは帯電ローラクリーニング部材であり、本例では可撓性を持つクリーニングフィルムである。このクリーニングフィルム2fは帯電ローラ2の長手方向に対し平行に配置され且つ同長手方向に対し一定量の往復運動をする支持部材2gに一端を固定され、自由端側近傍の面において帯電ローラ2と接触ニップを形成するように配置されている。支持部材2gがプリンタの駆動モーターによりギア列を介して長手方向に対し一定量の往復運動駆動されて帯電ローラ表面層2dがクリーニングフィルム2fで摺擦される。これにより帯電ローラ表面層2dの付着汚染物（微粉トナー、外添剤など）の除去がなされる。

【0185】c) 情報書き込み手段

3は帯電処理された感光ドラム1の面に静電潜像を形成する情報書き込み手段としては露光である。LEDアレイを用いる方法、半導体レーザを用いる方法、液晶シャッタアレイを用いた方などがある。

【0186】本例は半導体レーザを用いたレーザビームスキャナである。画像読み取り装置等のホスト装置からプリンタ側に送られた画像信号に対応して変調されたレーザ光を出力して回転感光ドラム1の一端帯電処理面を露光位置bにおいてレーザ走査露光L（イメージ露光）する。このレーザ走査露光Lにより感光ドラム1面のレーザ光で照射されたところの電位が低下することで回転感光ドラム1面には走査露光した画像情報に対応した静電潜像が順次に形成されていく。

【0187】d) 現像手段

4は感光ドラム1上の静電潜像に現像剤（トナー）を供給し静電潜像を可視化する現像手段としての現像装置（現像器）であり、本例は二成分磁気ブラシ現像方式の反転現像装置である。

【0188】4aは現像容器、4bは非磁性の現像スリ

ーブであり、この現像スリーブ4bはその外周面の一部を外部に露呈させて現像容器4a内に回転可能に配設してある。4cは非回転に固定して現像スリーブ4b内に挿設したマグネットローラ、4dは現像剤コーティングブレード、4eは現像容器4aに収容した二成分現像剤、4fは現像容器4a内の底部側に配設した現像剤攪拌部材、4gはトナーホッパーであり、補給用トナーを収容させてある。

【0189】而して、回転する現像スリーブ4bの面に薄層としてコーティングされ、現像部cに搬送された現像剤中のトナー分が現像バイアスによる電界によって感光ドラム1面に静電潜像に対応して選択的に付着することで静電潜像がトナー画像として現像される。本例の場合は感光ドラム1面の露光明部にトナーが付着して静電潜像が反転現像される。

【0190】現像部cを通過した現像スリーブ4b上の現像剤薄層は引き続き現像スリーブの回転に伴い現像容器4a内の現像剤溜り部に戻される。

【0191】現像容器4a内の二成分現像剤4eのトナー濃度を所定の略一定範囲内に維持させるために、現像容器4a内の二成分現像剤4eのトナー濃度が不図示の例えば光学式トナー濃度センサーによって検知され、その検知情報に応じてトナーホッパー4gが駆動制御されて、トナーホッパー内のトナーが現像容器4a内の二成分現像剤4eに補給される。二成分現像剤4eに補給されたトナーは攪拌部材4fにより攪拌される。

【0192】e) 転写手段・定着手段

5は転写装置であり、本例は転写ローラである。この転写ローラ5は感光ドラム1に所定の押圧力をもって圧接させてあり、その圧接ニップ部が転写部dである。この転写部dに不図示の給紙機構部から所定の制御タイミングにて転写材（被転写部材、記録材）Pが給送される。

【0193】転写部dに給送された転写材Pは回転する感光ドラム1と転写ローラ5の間に挟持されて搬送され、その間、転写ローラ5に電源S3からトナーの正規帯電極性である負極性とは逆極性である正極性の転写バイアス本例では+2kVが印加されることで、転写部dを挟持搬送されていく転写材Pの面に感光ドラム1面側のトナー画像が順次に静電転写されていく。

【0194】転写部dを通してトナー画像の転写を受けた転写材Pは回転感光ドラム1面から順次に分離されて定着装置6（例えば熱ローラ定着装置）へ搬送されてトナー画像の定着処理を受けて画像形成物（プリント、コピー）として出力される。

【0195】図6は本発明の定着器の構成例を示す図である。53は定着ローラで、該定着ローラ53には加圧ローラ54が圧接して定着ローラ53との間にニップ部を形成しつつ従動回転を行うようになっている。該定着ローラ53は中空筒体の形態をなし、中空空間にはハロゲンヒータ55が内蔵され、定着に必要な熱供給がなさ

れる。加圧ローラ54はハロゲンヒータ55により加熱される。ローラの温度制御は、定着ローラ53の非通紙領域に温度検知素子としてのサーミスタ58をもしくは加圧ローラ54にサーミスタ58を接触配置し、その検知温度に伴う抵抗値変化によりローラの表面温度を検知し、制御装置(図示せず)によりローラ表面温度を所定値となるようにハロゲンヒータ55の電流制御を行っている。

【0196】以上のような装置において、未定着転写材はガイド62により案内されて右方よりニップ部に進入し、定着ローラ53の表面により加圧及び加熱を受け、定着された後排紙される。59は、定着された転写材と定着ローラ53または加圧ローラ54との分離爪である。

【0197】定着ローラ53の構成は、カラー画像の単色～4色の多重トナー61の厚み(数～数十 $\mu\text{m}$ )に追従するために、アルミニウム等の芯軸に弾性層を数十 $\mu\text{m}$ 以上設けることが必要である。弾性が小さいとトナー凹部の未定着やトナーのつぶれによる解像低下をもたらす。上記弾性層の材質はメチル系、メチルビニル系の液体シリコンゴムRTV、LTVタイプのものが弾性を備えているので好適である。表層には上記のRTV、LTVを用いて、その下層に熱に強いHTVの層を設け、表層裏面の熱劣化や剥がれを防いだ多層構成としても良い。本実施例としては、アルミニウム芯金51上にゴム硬度(アスカ-C)15度のジメチルシリコンゴムのLTVタイプの弾性層52を2.5mm設け、その上にPFAチューブ層63を50 $\mu\text{m}$ 設けたものを $\phi 46\text{mm}$ に成形して用いた。この時、製品硬度はアスカ-Cで60度であった。なお、他にメチルフェニル系シリコンゴムを用いることもできる。

【0198】加圧ローラ54の構成は、定着ローラ53に比べ弾性が小さくても良いので単純化が可能でアルミニウム芯軸にHTV、フッ素ゴム等の層を設けるのみでも良い。勿論、定着ローラと略同一構成のものを用いても良い。本実施例では、加圧ローラとしてアルミニウム芯金51上にゴム硬度(アスカ-C)15度のジメチルシリコンゴムのLTVタイプの弾性層52を1.5mm設け、その上にPFAチューブ層63を50 $\mu\text{m}$ 設けたものを $\phi 46\text{mm}$ に成形して用いた。この時、製品硬度はアスカ-Cで60度であった。なお、定着ローラ、加圧ローラのゴムとしては、他にメチルフェニル系シリコンゴムを用いても良い。定着温度は180℃でリップル $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内とし、加圧力は392～588N(40～60kgf)とした。

【0199】(2)クリーナレスシステムおよびトナー帯電量制御

本例のプリンタはクリーナレスであり、転写材Pに対するトナー画像転写後の感光ドラム1面に若干量残留する転写残トナーを除去する専用のクリーニング装置は具備

させていない。転写後の感光ドラム1面上の転写残トナーは引き続き感光ドラム1の回転に伴い帯電部a、露光部bを通して現像部cに持ち運ばれて、現像装置4により現像同時クリーニング(回収)される(クリーナレスシステム)。

【0200】本実施例においては現像装置4の現像スリーブ4bは前述したように現像部cにおいて、感光ドラム1面の進行方向とは逆方法に回転させており、これは感光ドラム1上の転写残トナーの回収に有利である。感光ドラム1面上の転写残トナーは露光部bを通るので露光工程はその転写残トナー上からなされるが、転写残トナーの量は少ないため、大きな影響は現れない。

【0201】ただ前述のように、転写残トナーには帯電極性が正規極性のもの、逆極性のもの(反転トナー)、帯電量が少ないものが混在しており、その内の反転トナーや帯電量が少ないトナーが帯電部aを通過する際に帯電ローラ2に付着することで帯電ローラが許容以上にトナー汚染して帯電不良を生じることになる。

【0202】また、感光ドラム1面上の転写残トナーの現像装置3による現像同時クリーニングを効果的に行なわせるためには、現像部cに持ち運ばれる感光ドラム上の転写残トナーの帯電極性が正規極性であり、かつその帯電量が現像装置によって感光ドラムの静電潜像を現像できるトナーの帯電量であることが必要である。反転トナーや帯電量が適切でないトナーについては感光ドラム上から現像装置に除去・回収できず、不良画像の原因となってしまう。

【0203】そこで本実施例においては、転写部dよりも感光ドラム回転方向下流側で、帯電部aよりも感光ドラム回転方向上流側の位置において、転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えるためのトナー(現像剤)帯電量制御手段7を設けている。

【0204】転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えることにより、さらに下流に位置する帯電部aで、該転写残トナーの上から感光ドラム1面上を帯電処理する際に、感光ドラム1への鏡映力が大きくし、転写残トナーの帯電ローラ2への付着を防止するのである。

【0205】次に現像工程における転写残トナーの回収について述べる。

【0206】現像装置4は上述したとおりで、現像と同時に転写残トナーを清掃するクリーナレス方式である。

【0207】感光ドラム1上の転写残トナーが現像装置4に回収されるためのトナー帯電量は、前記現像剤帯電量制御手段で帯電処理されたときの帯電量の絶対値よりも小さい絶対値の帯電量にすることが必要である。これはいわゆる除電であり、転写残トナーの帯電量が高いとドラムとの親和力の方が勝り、現像装置4に回収されなくなり、画像欠陥を生じることによる。

【0208】しかしながら、上述したように帯電ローラ



2へのトナー付着を防止するために、トナー帯電量制御手段7によって負極性に大きく帯電された転写残トナーを、現像装置4において回収させるためには、除電を行う必要がある。その除電は帯電部aでなされる。即ち、帯電ローラ2には前記したように1000Hz、1400Vの交流電圧が印加されていることにより、転写残トナーは交流除電されるのである。また、帯電ローラ2への印加交流電圧の調整により帯電部aを通過後のトナー帯電量を交流除電で調整することができる。現像工程においては、トナーが現像されるべきではない感光ドラム1上の転写残トナーは、上記の理由で現像装置4に回収される。

【0209】かくして、転写部dから帯電部aへ持ち運ばれる感光ドラム1上の転写残トナーのトリボをトナー帯電量制御手段7で正規極性である負極性に揃えて帯電処理することで転写残トナーの帯電ローラ2への付着を防止しつつ、帯電ローラ2で感光ドラム1を所定の電位に帯電すると同時に、上記のトナー帯電量制御手段7で正規極性である負極性に帯電処理された転写残トナーの帯電量を、現像装置4によって感光ドラムの静電潜像を現像できる適切な帯電量に制御することで現像装置での

- ・ スチレン単量体
- ・ n-ブチルメタクリレート単量体
- ・ カーボンブラック
- ・ 飽和ポリエステル樹脂
- （ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、酸価12、  
ガラス転移点60℃）
- ・ カリックスアレーン
- ・ ジビニルベンゼン
- ・ エチレングリコールジアクリレート
- ・ 低軟化点物質
- （ジエステルワックス Mw=1200, Mn=800, Mw/Mn=1.5  
、針入度5.0）

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5質量部を添加した分散物を、上記分散媒中に投入し回転数を維持しつつ12分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を代え内温を60℃に昇温させ50回転で重合を5時間継続させた後、1時間かけて80℃に昇温し、その後4時間重合を継続した。

【0215】重合終了後スラリーを冷却し、水洗、乾燥をしてブラック粒子(1)を得た。得られたブラック粒子(1)をコールターカウンターにより粒度分布を測定したところ、重量平均径は6.9μmであった。

【0216】得られたブラック粒子(1)100部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しブラックトナー(1)を得た。物性を表1に示す。

転写残トナーの回収も効率的になされるもので、これにより、帯電不良や不良画像がなく、しかもクリーナレスシステムのメリットを生かした画像形成装置を提供できる。

【0210】

【実施例】本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明するが、これは本発明になんら限定するものではない。

【0211】以下に、トナーの製造方法について説明する。

【0212】（ブラックトナーの製造例1）本発明に用いるブラックトナーは、次の如くして調製した。

【0213】高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水910質量部と0.1モル/リットルNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450質量部を添加し、回転数を12000rpmに調整し、55℃に加温せしめた。ここに1.0モル/リットルCaCl<sub>2</sub>水溶液68質量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散媒系を調製した。

【0214】一方、分散質系は、

- 160質量部
- 40質量部
- 15質量部
- 10質量部

- 2質量部
- 0.2質量部
- 0.2質量部
- 30質量部

【0217】（ブラックトナーの製造例2）ブラックトナー(2)は、ブラックトナーの製造例1のジビニルベンゼンの添加量を0.2質量部から0.3質量部に変更することを除いてブラックトナーの製造例1と同様に調製した。

【0218】（ブラックトナーの製造例3）ブラックトナー(3)は、ブラックトナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.2質量部から0.1質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.2質量部から0.1質量部に変更し、そして反応温度、時間を70℃で10時間としたことを除いてブラックトナーの製造例1と同様に調製した。

【0219】（ブラックトナーの製造例4）ブラックトナー(4)は、ブラックトナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.2質量部から0.25質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.2質量部から0.25質量部に変更し、反応温度、

時間を55℃で8時間および80℃で2時間重合を継続したことを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製した。

【0220】(ブラクトナーの製造例5)ブラクトナー(5)は、ブラクトナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.2質量部から0.05質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.2質量部から0.05質量部に変更し、そして反応温度、時間を80℃で10時間としたことを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製した。

【0221】(ブラクトナーの製造例6)ブラクト  
(ブラクトナーの製造例8)

- ・スチレン-n-ブチルメタクリレート-ジビニルベンゼン-エチレングリコールジアクリレート共重合体(ガラス転移点60℃) 100質量部
- ・カーボンブラック 7質量部
- ・飽和ポリエステル樹脂 5質量部  
(ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、酸価10  
ガラス転移点60℃)
- ・カリックスアレーン 1質量部
- ・低軟化点物質 12質量部  
(ジエステルワックス Mw=1200, Mn=800, Mw/Mn=1.5  
, 針入度5.0)

上記混合物をヘンシェルミキサーで予備混合し、二軸押出混練機により温度130℃にて熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で粉碎した。これを分級してブラック粒子(2)を得た。

【0224】得られたブラック粒子(2)100質量部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しブラクトナー(8)を得た。

【0225】(ブラクトナーの製造例9)ブラクトナーの製造例8で得られたブラック粒子(2)をローターが回転して表面改質を行うタイプの処理装置を用いて球形化処理を行い、ブラック粒子(3)を得た。

【0226】得られたブラック粒子(3)100質量部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しブラクトナー(9)を得た。

【0227】(ブラクトナーの製造例10)ブラクトナー(10)は、ブラクトナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス(Mw=2250, Mn=1500, Mw/Mn=1.5, 針入度1.0)に変更し、エチレングリコールジアクリレートの添加量を0.2質量部から0.3質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.2質量部から0.3質量部に変更したことを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製し

・スチレン単量体

ナー(6)は、ブラクトナーの製造例1の低軟化点物質の添加量を10質量部に変更することを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製した。

【0222】(ブラクトナーの製造例7)ブラクトナー(7)は、ブラクトナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス(Mw=2000, Mn=700, Mw/Mn=2.9, 針入度5.0)に変更し、その添加量を70質量部とすることを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製した。

【0223】

た。

【0228】(ブラクトナーの製造例11)ブラクトナー(11)は、ブラクトナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス(Mw=600, Mn=400, Mw/Mn=1.5, 針入度13.0)に変更し、さらにエチレングリコールジアクリレート、およびジビニルベンゼンを添加せず、そして反応温度、時間を70℃で10時間としたことを除いてブラクトナーの製造例1と同様に調製した。

【0229】(ブラクトナーの製造例12)ブラクトナー(12)は、ブラクトナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.2質量部から0.3質量部に変更し、低軟化点物質をパラフィンワックス(Mw=1800, Mn=1000, Mw/Mn=1.8, 針入度2.6)に変更し、その添加量を12質量部とすることを除いてブラクトナー製造例1と同様に調製した。

【0230】(イエロートナーの製造例1)本発明に用いるイエロートナーは、次の如くして調製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水910質量部と0.1モル/リットル $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450質量部を添加し、回転数を12000rpmに調整し、55℃に加熱せしめた。ここに1.0モル/リットル $\text{CaCl}_2$ 水溶液68質量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒系を調製した。

【0231】一方、分散質系は、

160質量部

・ n-ブチルメタクリレート単量体	40質量部
・ C. I. ピグメントイエロー93	15質量部
・ 飽和ポリエステル樹脂 (ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、酸価12、 ガラス転移点60℃)	10質量部
・ カリックスアレーン	2質量部
・ ジビニルベンゼン	0.1質量部
・ エチレングリコールジアクリレート	0.1質量部
・ 低軟化点物質 (ジエステルワックス Mw=1100, Mn=800, Mw/Mn=1.5 針入度5.0)	20質量部

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である。

【0232】2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5質量部を添加した分散物を、上記分散媒中に投入し回転数を維持しつつ12分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を代え内温を65℃に昇温させ50回転で重合を5時間継続させた後、1時間かけて85℃に昇温し、その後4時間重合を継続した。

【0233】重合終了後スラリーを冷却し、水洗、乾燥をしてイエロー粒子(1)を得た。得られたブラック粒子(1)をコールターカウンターにより粒度分布を測定したところ、重量平均径は6.6μmであった。

【0234】得られたイエロー粒子(1)100質量部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しイエロートナー(1)を得た。物性を表1に示す。

【0235】(イエロートナーの製造例2)イエロートナー(2)は、イエロートナーの製造例1のジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部から0.2質量部に変更することを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0236】(イエロートナーの製造例3)イエロートナー(3)は、イエロートナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.1質量部から0.05質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部から0.05質量部に変更し、そして反応(イエロートナーの製造例8)

・ スチレン-n-ブチルメタクリレート-ジビニルベンゼン-エチレングリコールジアクリレート共重合体(ガラス転移点60℃)	100質量部
・ C. I. ピグメントイエロー93	7質量部
・ 飽和ポリエステル樹脂 (ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、酸価10 ガラス転移点60℃)	5質量部
・ カリックスアレーン	1質量部
・ 低軟化点物質 (ジエステルワックス Mw=1100, Mn=800, Mw/Mn=1.5 針入度5.0)	8質量部

温度、時間を70℃で10時間としたことを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0237】(イエロートナーの製造例4)イエロートナー(4)は、イエロートナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.1質量部から0.15質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部から0.15質量部に変更し、反応温度、時間を55℃で8時間および80℃で2時間重合を継続したことを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0238】(イエロートナーの製造例5)イエロートナー(5)は、イエロートナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.1質量部から0.025質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部から0.025質量部に変更し、そして反応温度、時間を80℃で10時間としたことを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0239】(イエロートナーの製造例6)イエロートナー(6)は、イエロートナーの製造例1の低軟化点物質の添加量を7質量部に変更することを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0240】(イエロートナーの製造例7)イエロートナー(7)は、イエロートナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス(Mw=2000, Mn=700, Mw/Mn=2.9, 針入度5.0)に変更し、その添加量を60質量部とすることを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0241】

上記混合物をヘンシェルミキサーで予備混合し、二軸押出混練機により温度130℃にて熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で粉碎した。これを分級してイエロー粒子(2)を得た。

【0242】得られたイエロー粒子(2)100質量部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しイエロートナー(8)を得た。

【0243】(イエロートナーの製造例9)イエロートナーの製造例8で得られたイエロー粒子(2)をローターが回転して表面改質を行うタイプの処理装置を用いて球形化処理を行い、イエロー粒子(3)を得た。

【0244】得られたイエロー粒子(3)100質量部に対し、疎水処理を行ったシリカ微粉末を1.0質量部、疎水処理を行ったチタニア微粉末を1.0質量部を加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しイエロートナー(9)を得た。

【0245】(イエロートナーの製造例10)イエロートナー(10)は、イエロートナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス( $M_w=2250$ ,  $M_n=1500$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , 針入度1.0)に変更

し、エチレングリコールジアクリレートの添加量を0.1質量部から0.2質量部に、さらにジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部から0.2質量部に変更したことを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0246】(イエロートナーの製造例11)イエロートナー(11)は、イエロートナーの製造例1の低軟化点物質をパラフィンワックス( $M_w=600$ ,  $M_n=400$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , 針入度13.0)に変更し、さらにエチレングリコールジアクリレート、およびジビニルベンゼンを添加せず、そして反応温度、時間を70℃で10時間としたことを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0247】(イエロートナーの製造例12)イエロートナー(12)は、イエロートナーの製造例1のエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.1質量部から0.2質量部に変更し、低軟化点物質をパラフィンワックス( $M_w=950$ ,  $M_n=500$ ,  $M_w/M_n=1.9$ , 針入度8.6)に変更し、その添加量を40質量部とすることを除いてイエロートナーの製造例1と同様に調製した。

【0248】

【表1】

No.	低軟化物質			物性			
	低軟化点物質 分子量分布(Mw/Mn)	低軟化点物質 含有量(質量%)	低軟化点物質 針入度	THF可溶分 重量平均分子 量(Mw)	平均口形度	重量平均径 ( $\mu$ m)	価数変動係数 (%)
7-7-7-1 (K1)	1.5	11.7	5.0	350,000	0.977	6.9	25
7-7-7-2 (K2)	1.5	11.7	5.0	700,000	0.975	6.9	25
7-7-7-3 (K3)	1.5	11.7	5.0	70,000	0.972	6.9	25
7-7-7-4 (K4)	1.5	11.7	5.0	950,000	0.979	6.9	25
7-7-7-5 (K5)	1.5	11.7	5.0	30,000	0.974	6.9	25
7-7-7-6 (K6)	1.5	4.2	5.0	350,000	0.982	6.9	25
7-7-7-7 (K7)	2.9	23.6	5.0	350,000	0.964	6.9	25
7-7-7-8 (K8)	1.5	5.6	5.0	145,000	0.937	6.9	25
7-7-7-9 (K9)	1.5	5.6	5.0	145,000	0.955	6.9	25
7-7-7-10 (K10)	1.5	11.6	1.0	700,000	0.977	6.9	25
7-7-7-11 (K11)	1.5	11.7	13.0	70,000	0.971	6.9	25
7-7-7-12 (K12)	1.8	5.0	2.6	450,000	0.979	6.9	25
1E-1-1-1 (Y1)	1.5	8.1	5.0	150,000	0.973	6.6	31
1E-1-1-2 (Y2)	1.5	8.1	5.0	450,000	0.974	6.6	31
1E-1-1-3 (Y3)	1.5	8.1	5.0	30,000	0.976	6.6	31
1E-1-1-4 (Y4)	1.5	8.1	5.0	700,000	0.976	6.6	31
1E-1-1-5 (Y5)	1.5	8.1	5.0	10,000	0.970	6.6	31
1E-1-1-6 (Y6)	1.5	3.0	5.0	150,000	0.983	6.6	31
1E-1-1-7 (Y7)	2.9	20.9	5.0	150,000	0.957	6.6	31
1E-1-1-8 (Y8)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.934	6.6	31
1E-1-1-9 (Y9)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.957	6.6	31
1E-1-1-10 (Y10)	1.5	8.1	1.0	450,000	0.974	6.6	31
1E-1-1-11 (Y11)	1.5	8.1	13.0	30,000	0.976	6.6	31
1E-1-1-12 (Y12)	1.9	15.0	8.6	50,000	0.970	6.6	31

【0249】(マゼンタトナーおよびシアントナーの製造例1乃至12)本発明に用いるマゼンタトナー、シアントナーは着色剤としてマゼンタ着色剤(C. I. ピグメントレッド122)、そしてシアン着色剤(C. I. ピグメントブルー15:3)を使用することを除いて、

イエロートナーの製造例1乃至12と同様にしてマゼンタトナー1乃至12、およびシアントナー1乃至12を調製した。物性を表2に示す。

【0250】

【表2】

トナーNo.	低軟化物質			トナー物性			
	低軟化点物質分子 量分布(Mw/Mn)	低軟化点物質含 有量(質量%)	低軟化点物質 針入度	THF 可溶分 重量平均分子 量(Mw)	平均口形度	重量平均径 ( $\mu\text{m}$ )	低軟化点係数 (%)
777777-1 (M1)	1.5	8.1	5.0	160,000	0.973	6.6	31
777777-2 (M2)	1.5	8.1	5.0	460,000	0.974	6.6	31
777777-3 (M3)	1.5	8.1	5.0	30,000	0.976	6.6	31
777777-4 (M4)	1.5	8.1	5.0	710,000	0.976	6.6	31
777777-5 (M5)	1.5	8.1	5.0	20,000	0.970	6.6	31
777777-6 (M6)	1.5	3.0	5.0	160,000	0.983	6.6	31
777777-7 (M7)	2.9	23.6	5.0	160,000	0.967	6.6	31
777777-8 (M8)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.934	6.6	31
777777-9 (M9)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.957	6.6	31
777777-10 (M10)	1.5	8.1	1.0	55,000	0.974	6.6	31
777777-11 (M11)	1.5	8.1	13.0	460,000	0.976	6.6	31
777777-12 (M12)	1.9	15.0	8.6	60,000	0.970	6.6	31
777777-1 (C1)	1.5	8.1	5.0	145,000	0.973	6.6	31
777777-2 (C2)	1.5	8.1	5.0	445,000	0.974	6.6	31
777777-3 (C3)	1.5	8.1	6.0	30,000	0.976	6.6	31
777777-4 (C4)	1.5	8.1	5.0	695,000	0.976	6.6	31
777777-5 (C5)	1.5	8.1	5.0	10,000	0.970	6.6	31
777777-6 (C6)	1.5	3.0	5.0	145,000	0.983	6.6	31
777777-7 (C7)	2.9	23.6	5.0	145,000	0.967	6.6	31
777777-8 (C8)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.934	6.6	31
777777-9 (C9)	1.5	6.6	5.0	100,000	0.957	6.6	31
777777-10 (C10)	1.5	8.1	1.0	40,000	0.974	6.6	31
777777-11 (C11)	1.5	8.1	13.0	445,000	0.976	6.6	31
777777-12 (C12)	1.9	15.0	8.6	45,000	0.970	6.6	31

【0251】以下にキャリアの製造方法について説明する。

【0252】(磁性キャリアの製造例1) 水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー質量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25 $\mu\text{m}$ のマグネタイト粒子600質量部、0.6 $\mu\text{m}$ のヘマタイト粒子400質量部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材1(平均粒径33 $\mu\text{m}$ 、飽和磁化38Am<sup>2</sup>/kg)を得た。

【0253】一方、トルエン20質量部、ブタノール20質量部、水20質量部、氷40質量部を四つ口フラス

コにとり、攪拌しながらCH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 15モルと(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>10モルとの混合物40質量部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコーンワニスを調製した。

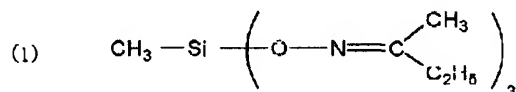
【0254】このシリコーンワニスに、シロキサン固型分100質量部に対して2.0質量部のイオン交換水および2.0質量部の下記硬化剤(1)、1.0質量部の下記アミノシランカップリング剤(2)および、5.0質量部の下部シランカップリング剤(3)を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。この溶液Iを塗布機(岡田精工社製:スピラコータ)により、前述のキャ

リア芯材100質量部に、樹脂コート量が1質量部となるように塗布し、コートキャリア1を得た。

【0255】このキャリアは50%粒径が33 $\mu$ mであり、50%粒径の2/3以下の粒径(2D/3 $\geq$ )の粒子の含有量が3.2体積%であり、SF-1の値は113であった。

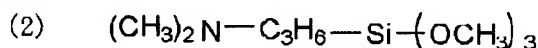
【0256】

【化1】



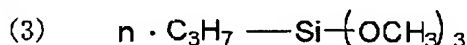
【0257】

【化2】



【0258】

【化3】



【0259】(磁性キャリアの製造例2) 製造例1にお

	体積平均による 50%径( $\mu$ m)	SF-1
コートキャリア1	33	113
コートキャリア2	13	112
コートキャリア3	70	115
コートキャリア4	36	139

【0265】以下に、帯電ローラの製造方法を説明する。

【0266】(帯電ローラの製造例1) EPDM100質量部に対し、導電性カーボンブラック40質量部、パラフィンオイル50質量部と発泡剤、架橋剤及びその他の配合剤を適量添加、混練し、導電性コンパウンド1を作製した。次に、直径6mmのステンレス製芯金に前記コンパウンドを加硫成形した後、外径を研磨し、厚さ3mmの発泡体である弾性層1を作製した。

【0267】次に、エーテル系熱可塑性ウレタンエラストマー(アスカーC硬度; 58)10質量部に導電性カーボンブラック14.5質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い180℃で10分間熔融混練した。更に冷却後、粉碎機にて粉碎した後、単軸押出機を用いてペレット化した。

【0268】このペレットを押出機を用いて、内径が10.5[mm]、肉厚500[ $\mu$ m]のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブAと呼称する。

【0269】更に、同じペレットを用いて、熱プレスにより直径5mm、厚み3mmの円板状シートを作製し、前記弾性層1の軟化剤であるパラフィンオイルに7日間

電気抵抗値;

低温低湿環境(温度15℃、湿度10%、以下L/L環境) 1.2M $\Omega$

いて得られたキャリアを分級することによって、体積平均による50%径が13 $\mu$ mのコートキャリア2を得た。

【0260】(磁性キャリアの製造例3) 製造例1において得られたキャリアを分級することによって、体積平均による50%径が70 $\mu$ mのコートキャリア3を得た。

【0261】(磁性キャリアの製造例4) 製造例4で得られたフェライトキャリア芯材を粉碎、分級し、体積平均による50%径が36 $\mu$ mで、50%粒径の2/3以下の粒径(2D/3 $\geq$ )の粒子の含有量が4.2体積%のフェライトキャリア芯材を得た。

【0262】上記芯材に、製造例1と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア4を得た。このキャリアのSF-1の値は139であった。

【0263】上記得られたコートキャリア1~4の物性を表3に示す。

【0264】

【表3】

浸漬放置した。このシートで放置前後の重量変化率及び体積抵抗率を測定したところ、重量変化率は0.03%であり、体積抵抗率は放置前で1.9 $\times 10^6 \Omega \text{cm}$ 、放置後で2.0 $\times 10^6 \Omega \text{cm}$ と殆ど変化はなかった。

【0270】これとは別に、エチレンブチレンゴム分子鎖の片端にポリスチレン分子鎖、もう逆端にオレフィン結晶が共有結合で結び付いた熱可塑性エラストマー(アスカーC硬度; 58)100質量部の導電性カーボンブラック14質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い200℃で10分間熔融混練した。更に冷却後、粉碎機にて粉碎した後、単軸押出機を用いてペレット化した。更に、このペレットを押出機を用いて、内径が11.5[mm]、肉厚200[ $\mu$ m]のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブBと呼称する。

【0271】続いて、チューブAにエアーを吹き込み外径を拡大しつつ、弾性層1を挿入してチューブを被覆した後、チューブBをその外側に同様の方法で被覆して帯電ローラ1を得た。

【0272】得られた帯電ローラ1の各特性は以下の通りであった。

【0273】

高温高湿環境(温度32.5℃、湿度80%、以下H/H環境) 1.0MΩ

表面硬度 ; 58度(アスカ-C)

【0274】電気抵抗値は、帯電ローラの外周に10mm幅のアルミニウム箔を密着させて巻き付け、芯金とアルミ箔間に直流電圧250Vを印加し、抵抗計HIOKI3119 DIGITAL MΩ HITESTER(日置電機製)を使用して測定した値である。

【0275】表面硬度(アスカ-C)は、アスカ-Cゴム硬度計(高分子計器(株)社製)を用いて行い、5点平均で数値を求めたものである。なお、測定は片側4.9N(500g)荷重で測定する。

【0276】(帯電ローラの製造例2)製造例1において、チューブAに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を28度、チューブBに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を28度とする以外は同様にして、帯電ローラ2を得た。

【0277】(帯電ローラの製造例3)製造例1において、チューブAに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を85度、チューブBに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を85度とする以外は同様にして、帯電ローラ3を得た。

【0278】(帯電ローラの製造例4)製造例1において、チューブAに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を37度、チューブBに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を37度とする以外は同様にして、帯電ローラ4を得た。

【0279】(帯電ローラの製造例5)製造例1において、チューブAに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を76度、チューブBに使う熱可塑性エラストマーのアスカ-C硬度を76度とする以外は同様にして、帯電ローラ5を得た。

【0280】<実施例1>イエロートナー1、マゼンタトナー1、シアントナー1、およびブラックトナー1をそれぞれコートキャリア1とトナー濃度8%で混合して4色の二成分系現像剤を作製した。

【0281】次に、市販のカラー複写機CP2100(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改造し、また中間転写ベルトを装備した図7のような本体に改造した。現像スリーブとしてはφ16mmのSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状をRz=9.0に調整したものを使用した(トナーの組み合わせを表4に示す)。

【0282】また本例においてはトナー帯電制御手段を装備しており、印加電圧は-800Vとした。

【0283】帯電部材としては帯電ローラ1を用いている。この帯電ローラ1は、感光ドラム方向に付勢して感光ドラムの表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラムの回転に従動して回転する。感光ドラムと帯電ローラとの圧接部が帯電部(帯電ニップ部)である。

【0284】さらに本例において、帯電ローラに対する帯電バイアス電圧は直流電圧(Vdc)と交流電圧(Vac)とを重畳した振動電圧である。

【0285】より具体的には、

直流電圧;-500V

交流電圧;周波数f1000Hz、ピーク間電圧Vpp1400V、正弦波とを重畳した振動電圧であり、感光ドラム1の周面は-500V(暗電位Vd)に様に接触帯電処理される。

【0286】クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト250V、カブリとの反転コントラスト-150Vに設定し、非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し前述の二成分系現像剤を使用し、23℃/60%の環境下で画だしして定着試験を行なった。結果を表5に示す。

【0287】さらに、15℃/10%、および30℃/80%の環境下で画出しを行い、さらに画像面積比率10%のオリジナル原稿を用いて、1万枚の連続複写を行った現像結果を表6および7に示した。

【0288】上述の画像形成手段は、画質も良好で、連続複写による画像変化や部材汚染も小さく、トナー飛散も問題なく非常に良好であることがわかる。

【0289】[定着性評価方法]

(定着開始温度)上記方法により作成した未定着画像を定着器加熱部の温度を100℃~230℃の温度範囲で5℃おきに温調し、定着させ、得られた定着画像を4900N/m<sup>2</sup>の加重をかけたシルボン紙で2回摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下となる温度を定着開始温度とする。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A:定着開始温度が140℃未満。

B:定着開始温度が140℃以上150℃未満。

C:定着開始温度が150℃以上160℃未満。

D:定着開始温度が160℃以上。

【0290】(定着安定性)上記方法により作成した未定着画像を加熱部設定温度170℃の条件で、1万枚連続で通紙し、その1枚目と1万枚目の定着性を確認する。得られた定着画像を4900N/m<sup>2</sup>の加重をかけたシルボン紙で2回摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下となれば定着しているとする。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A:初期、1万枚通紙後ともに定着し、低下率10%以下である。

B:初期は定着するが、1万枚通紙後にはオフセットしないものの濃度低下率10%以上である。

C:初期は定着するが、1万枚通紙後はオフセットしており、裏面に汚れが生じている。

D:初期においてオフセットしている。



【0291】(耐高温オフセット性) 定着温度を上げ、目視でオフセット現象の発生しない最高温度を高温オフセットフリー温度とし、耐オフセット性の指標とする。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A: 高温オフセットフリー温度が210℃以上。

B: 高温オフセットフリー温度が200℃以上210℃未満。

C: 高温オフセットフリー温度が190℃以上200℃未満。

D: 高温オフセットフリー温度が190℃未満。

【0292】(画像光沢度(グロス)測定) 本発明に使用した光沢度測定器は、日本電色工業製のPG-3D(入射角 $\theta=75^\circ$ )を使用し、標準面は光沢度96.9の黒色ガラスを使用した。チャートとしては、Xerox社製の4024用紙(75g紙)またはCLC-SK紙(キヤノン製)上に30mm×30mmサイズのベタのパッチ未定着画像を9ヶ所出力した。

【0293】(画像グロス差) Xerox社製の4024用紙(75g紙、Legerサイズ)またはCLC-SKA3サイズ紙(キヤノン製)上に30mm×30mmサイズのベタのパッチ画像を9ヶ所出力し、加熱部設定温度170℃、プロセススピード100mm/秒の条件にて通紙を行った。

【0294】定着温度の追従性の観点から、1枚通紙した際の画像先端部3ヶ所の平均グロス値と画像後端部3ヶ所の平均グロス値の差を評価した。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A: グロス差が5未満。

B: グロス差が5以上10未満。

C: グロス差が10以上15未満。

D: グロス差が15以上。

【0295】(ベタ中の黒文字認識) Xerox社製の4024用紙(75g紙、Legerサイズ)またはCLC-SKA3サイズ紙(キヤノン製)上に30mm×30mmサイズのグリーン、レッド、及びブルーのベタのパッチ画像の中に0.5mm×0.5mmサイズの文字を配した画像を出力し、加熱部設定温度180℃、プロセススピード120mm/秒の条件にて通紙を行った。

【0296】確認方法はパッチ上文字に対して斜め30度から直進光をあて、反対側の30度の位置から目視で文字を確認する。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A: 背景と文字に適度な光沢差があり文字認識しやすく、背景もぎらつかない。

B: 文字が背景とやや同化するが、文字認識は容易である。

C: 文字が背景と同化するが、背景がギラツキ文字が判別しにくい。

D: 文字が背景と同化するが、背景がギラツキ文字がほ

とんど判別できない。

【0297】(光沢紙中の黒文字認識) 市販の75度グロスが40以上の光沢紙上に0.5mm×0.5mmサイズの文字画像を出力し、加熱部設定温度180℃、プロセススピード60mm/秒の条件にて通紙を行った。

【0298】確認方法は文字に対して斜め30度から直進光をあて、反対側の30度の位置から目視で文字を確認する。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A: 背景と文字に適度な光沢差があり文字認識しやすい。

B: 文字が背景とやや同化するが、文字認識は容易である。

C: 文字が背景と同化し、ギラツキ文字が判別しにくい。

D: 文字が背景と同化するが、背景がギラツキ文字がほとんど判別できない。

【0299】(OHT透明性) OHPシート上に得られた定着画像の単位面積あたりの各トナーの量に対する透過率を測定し単位面積あたりのトナー質量0.60dg/m<sup>2</sup>での数値を用い透明性を評価する。以下に透過率の測定方法を記載する。

【0300】透過率の測定は、島津自記分光光度計UV2200(島津製作所社製)を使用し、OHPフィルム単独の透過率を100%とし、

マゼンタトナーの場合; 550nm

イエロートナーの場合; 410nm

シアントナーの場合; 650nm

での最大吸収波長における透過率を測定する。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。

A: 透過率が70%以上。

B: 透過率が60%以上70%未満。

C: 透過率が50%以上60%未満。

D: 透過率が50%未満。

【0301】[現像性評価方法]

(画像濃度変化) 画像濃度はマクベス濃度計またはカラー反射濃度計(例えばColor reflection densitometer X-RITE 404A manufactured by X-Rite Co.)で測定する。初期濃度と一万枚耐久後の濃度の差で評価する。

A: 0.1%以下

B: 0.1%を超え0.2%以下

C: 0.2%を超え0.3%以下

D: 0.3%を超える

【0302】(カブリの測定) カブリの測定は、REFLECTOMETER MODEL TC-6DS(東京電色社製)を用い測定し、下記式により算出した。カブリ値は少ない方が良好である。

カブリ(反射率; %) = (標準紙の反射率; %) - (サンプルの白ベタ部の反射率; %)

A : 1. 2%以下

B : 1. 2%を超え1. 6%以下

C : 1. 6%を超え2. 0%以下

D : 2. 0%を超える

【0303】(帯電量変化) 帯電量変化は、現像容器内の現像剤の耐久初期及び1万枚通紙後の帯電量値の変化量を下記評価基準に基づいて評価した。

A : 変化量が10%以下。

B : 変化量が10%を超え15%以下。

C : 変化量が15%を超え20%以下。

D : 変化量が20%を超える。

【0304】(転写効率) 転写効率は、1万枚通紙後の現像剤を図7に示す画像形成装置を用い、N/N条件下、感光体に現像したトナー坪量に対する紙上に転写したトナー坪量の割合を下記評価基準に基づいて評価した。

A : 90%以上。

B : 80%を超え90%未満。

C : 70%を超え80%未満。

D : 70%未満。

【0305】(ベタ均一性) 得られた転写紙上のベタ部画像は5点の濃度差でA、B、C、Dと評価した。

A : 0. 1%以下

B : 0. 1%を超え0. 2%以下

C : 0. 2%を超え0. 3%以下

D : 0. 3%を超える

【0306】(帯電ローラ汚れ) 帯電ローラ汚れは、ローラ表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

A : ローラ表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

B : 耐久後半、ローラ表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。

C : 耐久後半、ローラ表面に汚れが若干認められ、画像にも若干のムラが生ずる。

D : 耐久後半、ローラ表面の汚れがひどく、画像にもムラが生ずる。

【0307】(ドラム削れ) ドラム削れは、ドラム表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

A : ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

B : 耐久後半、ドラム表面光沢の低下が若干認められるが、画像には現れない。

C : 耐久後半、ドラム表面に傷が若干認められ、画像にも若干のスジが生ずる。

D : 耐久後半、ドラム表面に深い傷が認められ、画像にもスジが生ずる。

【0308】(ドラム融着) ドラム融着は、ドラム表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

A : ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

B : 耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。

C : 耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められ、画像にも若干のムラが生ずる。

D : 耐久後半、ドラム表面の汚れがひどく、画像にもムラが生ずる。

【0309】<実施例2乃至10>実施例1に変えて表4に示すようなトナーの組み合わせに変える以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0310】<実施例11乃至13及び15乃至18>実施例1に変えて表4に示すような部材の組み合わせに変える以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0311】<実施例14>実施例1に変えて定着部材をPFAローラから同表面硬度のSiローラに変更すること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0312】<実施例19および20>実施例1に変えて感光ドラムの最表面層樹脂をポリアリレート樹脂から表6乃至7に示す分子量のポリエステル樹脂にすること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0313】<実施例21>実施例1に変えてトナー帯電制御手段を取り外し、クリーニングブレードを装着すること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0314】<実施例22>実施例1に変えてPFAローラを使用した定着器を取り外し、代わりにPFAチューブを使用したベルト定着器を装着すること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0315】<比較例1乃至7>実施例1に変えて表3乃至7に示すような組み合わせに変える以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5乃至7に示す。

【0316】

【表4】

	ブラック トナー No.	イエロー トナー No.	マゼンタ トナー No.	シアン トナー No.	Mw(k)- Mw(y)	Mw(k)- Mw(m)	Mw(k)- Mw(c)	低軟化点物質 含有量差 (Bk-Y)	低軟化点物質 含有量差 (Bk-M)	低軟化点物質 含有量差 (Bk-C)
実施例 1	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 2	2	2	2	2	250,000	240,000	255,000	3.6	3.6	3.6
実施例 3	1	3	3	3	320,000	320,000	320,000	3.6	3.6	3.6
実施例 4	3	3	3	3	40,000	40,000	40,000	3.6	3.6	3.6
実施例 5	6	6	6	6	200,000	190,000	205,000	1.2	1.2	1.2
実施例 6	7	7	7	7	200,000	190,000	205,000	2.6	2.6	2.6
実施例 7	8	8	8	8	45,000	45,000	45,000	3.0	3.0	3.0
実施例 8	9	9	9	9	45,000	45,000	45,000	3.0	3.0	3.0
実施例 9	10	10	10	10	250,000	240,000	255,000	3.6	3.6	3.6
実施例 10	11	11	11	11	40,000	40,000	40,000	3.6	3.6	3.6
実施例 11	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 12	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 13	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 14	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 15	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 16	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 17	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 18	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 19	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 20	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 21	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 22	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
比較例 1	4	1	1	1	800,000	790,000	805,000	3.6	3.6	3.6
比較例 2	5	1	1	1	-120,000	-130,000	-115,000	3.6	3.6	3.6
比較例 3	1	4	4	4	-350,000	-360,000	-345,000	3.6	3.6	3.6
比較例 4	1	5	5	5	340,000	330,000	340,000	3.6	3.6	3.6
比較例 5	1	2	2	2	-100,000	-110,000	-95,000	3.6	3.6	3.6
比較例 6	2	3	3	3	670,000	670,000	670,000	3.6	3.6	3.6
比較例 7	12	12	12	12	400,000	390,000	405,000	-10.0	-10.0	-10.0

【0317】

【表5】

	定着部材 構成	定着 開始 温度	1 万枚通紙 後での定着 安定性	耐高温 オフセット性	先端後端の グロス差	色トナー・ペタ 中の黒文字 認識	光沢紙中の 黒文字認識	OIT 透過性
実施例 1	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	PFA ロ-ラ	B	A	A	A	A	A	B
実施例 3	PFA ロ-ラ	A	A	B	B	A	A	A
実施例 4	PFA ロ-ラ	A	A	B	B	C	C	A
実施例 5	PFA ロ-ラ	C	B	C	B	A	A	B
実施例 6	PFA ロ-ラ	A	B	A	B	A	A	C
実施例 7	PFA ロ-ラ	A	B	B	A	A	A	B
実施例 8	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	B
実施例 9	PFA ロ-ラ	C	A	A	A	A	A	C
実施例 10	PFA ロ-ラ	B	C	B	B	C	C	C
実施例 11	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 12	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 13	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 14	Si ロ-ラ	B	B	B	B	A	A	B
実施例 15	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 16	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 17	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 18	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 19	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 20	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 21	PFA ロ-ラ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 22	PFA フューア	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	PFA ロ-ラ	D	B	A	B	A	A	C
比較例 2	PFA ロ-ラ	C	C	D	C	C	D	B
比較例 3	PFA ロ-ラ	D	A	A	A	B	A	D
比較例 4	PFA ロ-ラ	A	C	D	D	B	A	A
比較例 5	PFA ロ-ラ	B	B	A	B	D	A	B
比較例 6	PFA ロ-ラ	B	C	D	D	D	A	A
比較例 7	PFA ロ-ラ	B	C	D	B	A	A	B

【 0318 】

【 表 6 】

(176)

	二成分コー ヤノNo.	カーボン アノード有無	帯電方式 (コーヤNo.)	帯電コー 表面硬度	感光ドラム 最表層結晶 層厚	感光ドラム 最表層結晶 層厚分子重	画像 濃度変化	1万枚通紙 後変化	帯電 変化	帯電 コーヤ 変化	転写 効率	平均 性	イラ れ	ドラム 設置
実施例 1	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	A	B	A	A	B
実施例 4	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	B	B	B	A	C
実施例 5	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	C	C	B	C	B	A	C
実施例 7	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	C	C	C	A	C
実施例 8	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	B	B	B	A	B
実施例 9	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 10	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	C	B	B	A	C
実施例 11	2	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 12	3	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 13	4	無	1	58	ネガティブ	150,000	B	B	B	A	A	A	C	A
実施例 14	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 15	1	無	2	26	ネガティブ	150,000	A	A	A	C	A	B	A	B
実施例 16	1	無	3	86	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	C	A	C
実施例 17	1	無	4	37	ネガティブ	150,000	A	A	A	B	A	B	A	B
実施例 18	1	無	5	76	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 19	1	無	1	58	ネガティブ	58,000	A	B	B	C	B	B	C	B
実施例 20	1	無	1	58	ネガティブ	220,000	A	A	A	B	B	B	A	C
実施例 21	1	有	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	B	A
実施例 22	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	B	C	B	A	B
比較例 2	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 3	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	C	C	C	A	B
比較例 4	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 5	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	A	A	A	B	B	A	A
比較例 6	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	D	C	D	C	C	C	A	C
比較例 7	1	無	1	58	ネガティブ	150,000	A	B	B	B	D	C	A	A

【0319】

【表7】

(μm)

実施例	二成分トナー 番号 No.	クリーニング プレート有無	帯電方式 (ロー No.)	帯電ロー 表面電圧	感光ドラム 最表面結着 創能値	感光ドラム 最表面結着 樹脂分子量	正負 温度変化	1万枚 通紙後 オフ	帯電率 変化	帯電 ロ-汚れ	転写 効率	不均一性	ドラム 割れ	ドラム 融着
実施例 1	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	1	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	A	B	A	A	B
実施例 4	1	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	B	B	B	A	C
実施例 5	1	無	1	56	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	1	無	1	58	6・77リット	150,000	B	C	C	B	C	B	A	C
実施例 7	1	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	C	C	C	A	C
実施例 8	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	B	B	B	A	B
実施例 9	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 10	1	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	C	B	B	A	C
実施例 11	2	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 12	3	無	1	58	6・77リット	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 13	4	無	1	66	6・77リット	150,000	B	B	B	A	A	A	C	A
実施例 14	1	無	1	56	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 15	1	無	2	28	6・77リット	150,000	A	A	A	C	A	B	A	B
実施例 16	1	無	3	85	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	C	A	C
実施例 17	1	無	4	37	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 18	1	無	5	76	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 19	1	無	1	58	6・77リット	58,000	A	B	B	C	B	B	C	B
実施例 20	1	無	1	58	6・77リット	220,000	A	A	A	B	B	B	A	C
実施例 21	1	有	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	B	A
実施例 22	1	無	1	56	6・77リット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	C	B	A	B
比較例 2	1	無	1	58	6・77リット	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 3	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	C	C	B	A	B
比較例 4	1	無	1	58	6・77リット	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 5	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	A	A	A	B	B	A	A
比較例 6	1	無	1	58	6・77リット	150,000	D	C	D	C	C	C	A	C
比較例 7	1	無	1	58	6・77リット	150,000	A	B	B	B	D	C	A	A

## 【0320】

【発明の効果】本発明によれば、該ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布における重量平均分子量の関係を規定した現像剤を用いることにより、各色トナーの電子写真特性が同様となり、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法が得られる。

【0321】また、トナー画像の定着性を十分に確保で

き、被加熱材上画像の先端と後端さらには多数枚通紙において、ブラックトナーと他のトナーが均一な光沢度（グロス）とすることができる。

【0322】さらに、多色トナーが十分混色して色再現性がよく、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム（OHP）画像の透明性に優れた画像を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に適用される画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

【図2】本発明に適用される帯電ローラの一例を示す

概略説明図である。

【図3】本発明に適用されうる電子写真感光体の一例を示す概略説明図である。

【図4】本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図5】本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図6】本発明に適用されうる定着器の一例を示す概略

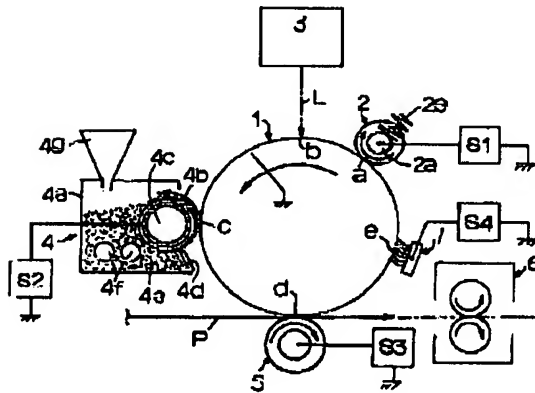
説明図である。

【図7】本発明に適用されうる画像形成方法を実施可能な画像形成装置を示す概略説明図である。

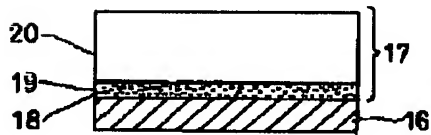
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電手段
- 5 転写手段
- 4b 現像スリーブ

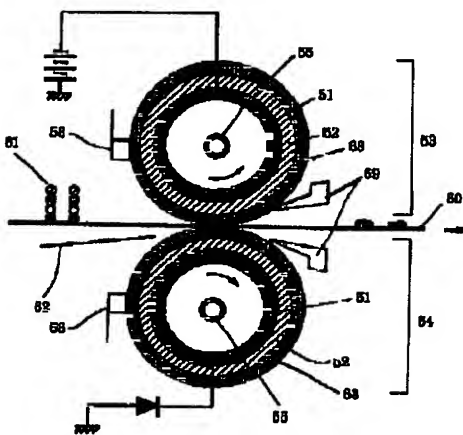
【図1】



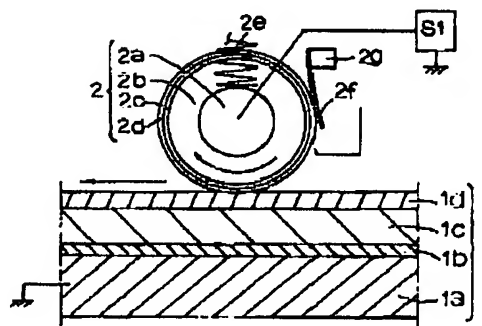
【図3】



【図6】

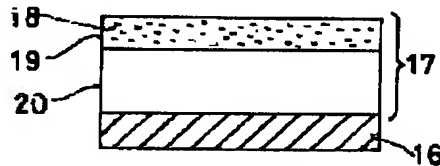


【図2】

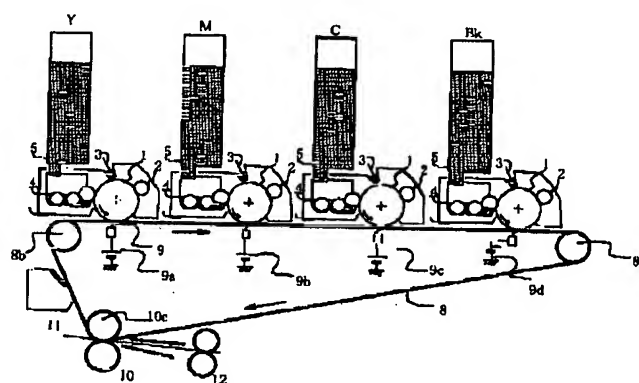


【図5】

【図4】



【図7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 G 9/107		G 0 3 G 15/08	5 0 3 B 2 H 0 7 7
15/01		15/20	1 0 1 2 H 1 3 4
15/02	1 0 1		1 0 2 2 H 2 0 0
15/08	5 0 3		1 0 3
	5 0 7	21/00	
15/20	1 0 1		3 5 0
	1 0 2	9/08	3 6 1
	1 0 3		3 8 1
21/00			3 8 4
	3 5 0	9/10	3 3 1
		15/08	5 0 7 B
(72)発明者 半田 智史		F ターム(参考)	2H005 AA06 AA15 AA21 AB03 AB06
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ			BA03 BA15 CA14 CA17 CA21
ノン株式会社内			CB18 DA06 DA07 EA06 EA07
(72)発明者 野中 克之			EA10 FA01
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ		2H030	AA03 AB02 AD01 BB02 BB42
ノン株式会社内		2H033	AA01 BA11 BA58 BB03 BB05
(72)発明者 御厨 裕司			BB06 BB13 BB14 BB15 BB29
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ			BB30 BE03 CA07 CA23 CA32
ノン株式会社内		2H035	CA07 CB03
		2H068	AA13 BB27 BB52 FB13 FC01
			FC08 FC11 FC13 FC15
		2H077	AA11 AA37 AB06 AC12 AC16
			AD06 AD13 AD35 AE03 AE04
			DA10 DA42 DA62 DB01 EA03
			EA14 FA01 GA13 GA17
		2H134	GA01 HF13 KG01 KG03 KG07
			KG08 KH01 KH17 KJ02
		2H200	FA16 GA16 GA23 GA34 GA45
			GA46 GA47 GA59 GB25 GB26
			GB37 HA03 HB12 HB22 HB43
			HB45 HB46 HB47 HB48 JA02
			JA28 JC04 LB02 LB08 LB14
			LC03 LC04 MA03 MA04 MA12
			MA14 MA20 MB04 MB06 MC02
			NA02 NA06



\* NOTICES \*

J P 2003-207949

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Image support.

An electrifying process charged in an image support side.

A process of forming an electrostatic latent image in image support by which charging processing was carried out.

A developing process which supplies a developer to an electrostatic latent image and visualizes an electrostatic latent image.

A fixing process which fixes a picture a transfer process which transfers a visualized developer image to a transfer material, and on a transfer material with heat or a pressure.

Black toner in which it is the color toner kit provided with the above, and this developer contained binding resin, low softening point material, and carbon black at least, color toner (yellow toner.) which contained binding resin, \*\*\*\*\*, and colorant at least. It is a color toner kit which are magenta toner and a cyanogen toner, This black toner, yellow toner, By GPC (gel permeation chromatography) of tetrahydrofuran (THF) extractives of magenta toner and a cyanogen toner. Weight average molecular weight in molecular weight distribution measured is  $50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$ ,  $20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$ , and 000, Furthermore, a difference of black toner and color toner fills  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$ , and 000, And a difference which subtracted low-softening-point-material content in this color toner from low-softening-point-material content in this black toner is characterized by being larger than zero.

(However, as for Mw (k), weight average molecular weight of black toner and Mw (y) show weight average molecular weight of yellow toner, Mw (m) shows weight average molecular weight of magenta toner, and Mw (c) shows weight average molecular weight of a cyanogen toner, respectively.)

[Claim 2] Weight average molecular weight in molecular weight distribution measured by GPC of tetrahydrofuran (THF) extractives of this black toner, in addition, this color toner (yellow toner.) Magenta toner. And a tetrahydrofuran of a cyanogen toner. (THF) A difference with weight average molecular weight in molecular weight distribution of extractives  $50,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 300,000$ ,  $50,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 300,000$ ,  $50,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 300,000$ , and 000. The filling color toner kit according to claim 1.

[Claim 3] The color toner kit according to claim 1 or 2, wherein there is more tetrahydrofuran (THF) insoluble matter of this black toner in addition to this than tetrahydrofuran (THF) insoluble matter of this color toner.

[Claim 4] The color toner kit according to any one of claims 1 to 3, wherein insoluble matter by a Soxhlet extraction in a tetrahydrofuran (THF) solvent of this yellow toner, magenta toner, and a cyanogen toner is 5 thru/or 30 mass %.

[Claim 5] The color toner kit according to any one of claims 1 to 4, wherein insoluble matter by a Soxhlet extraction in a tetrahydrofuran (THF) solvent of this black toner is 15 thru/or 50 mass %.

[Claim 6] The color toner kit according to any one of claims 1 to 5 characterized for low softening point material by 4 thru/or doing 20 mass % content of into this toner.

[Claim 7] In molecular weight distribution measured by GPC (gel permeation chromatography) of this low softening point material, The color toner kit according to any one of claims 1 to 6, wherein ratios (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to a number average molecular weight (Mn) are 1.0 thru/or 2.0.

[Claim 8] The color toner kit according to any one of claims 1 to 7, wherein values of penetration of this low softening point material are 2.0 thru/or 10.0.

[Claim 9] The color toner kit according to any one of claims 1 to 8, wherein the degrees of mean circle form measured by flow type particle image analysis apparatus of this yellow toner, magenta toner, a cyanogen toner, and black toner are 0.950 thru/or 0.995.

[Claim 10] The color toner kit according to any one of claims 1 to 8, wherein the degrees of mean circle form measured by flow type particle image analysis apparatus of this yellow toner, magenta toner, a cyanogen toner, and black toner are 0.960 thru/or 0.995.

[Claim 11] The color toner kit according to any one of claims 1 to 10, wherein this particle toner is generated in a

drainage system medium.

[Claim 12]The color toner kit according to any one of claims 1 to 11, wherein this particle toner is manufactured under existence of a polymerization initiator by the polymerizing method which polymerizes in solvent liquid in a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer and colorant at least.

[Claim 13]The color toner kit according to any one of claims 1 to 12 in which this developer is used as a two component developer which consists of a toner and a career, and a diameter of 50% by volume average of this career is characterized by 15 thru/or 60 micrometers and SF-1 being 100 thru/or 130.

[Claim 14]The color toner kit according to claim 13, wherein this career is a magnetic body distributed coated carrier.

[Claim 15]The color toner kit according to any one of claims 1 to 14, wherein surface hardness of this charged roller is 30 degrees thru/or 80 degrees in Aska C.

[Claim 16]The color toner kit according to any one of claims 1 to 14, wherein surface hardness of this charged roller is 40 degrees thru/or 70 degrees in Aska C.

[Claim 17]The color toner kit according to any one of claims 1 to 16 being what this transfer process transfers to a transfer material via an intermediate transfer body.

[Claim 18]The color toner kit according to any one of claims 1 to 17, wherein this image formation method is a tandem system.

[Claim 19]The color toner kit with a cleaning member which touches image support (photoconductive drum) in this image forming device according to any one of claims 1 to 18.

[Claim 20]The color toner kit according to any one of claims 1 to 18 an electrifying means charged in this image support side being a charged roller which has a conductive elastic layer, and being a development and recovery method without a cleaning blade which touches this image support (photoconductive drum).

[Claim 21]Claim 1 having a developer charging control means which is located in the upper stream and charged in image support side Kami's developer rather than this electrifying means thru/or a color toner kit given in either 18 or 20.

[Claim 22]The color toner kit according to any one of claims 1 to 21, wherein a fixing member used for this fixing process is using fluorine-containing resin.

[Claim 23]The color toner kit according to any one of claims 1 to 22, wherein a fixing member used for this fixing process is in any of a fluoride content roller, a fluoride content belt, or a fluoride content film.

[Claim 24]The color toner kit according to any one of claims 1 to 23, wherein an oil coating mechanism does not possess to a fixing member used for this fixing process.

[Claim 25]The color toner kit according to any one of claims 1 to 24, wherein weight average molecular weight of binding resin used for a surface layer of this image support (photoconductive drum) is 70,000 thru/or 170,000.

[Claim 26]The color toner kit according to any one of claims 1 to 25 including structure of polyarylate at least as binding resin used for a surface layer of this image support (photoconductive drum).

[Claim 27]Image support.

An electrifying process charged in an image support side.

A process of forming an electrostatic latent image in image support by which charging processing was carried out.

A developing process which supplies a developer to an electrostatic latent image and visualizes an electrostatic latent image.

A fixing process which fixes a picture a transfer process which transfers a visualized developer image to a transfer material, and on a transfer material with heat or a pressure.

Black toner which is the image formation method provided with the above, and contained binding resin, low softening point material, and carbon black at least as this developer, color toner (yellow toner.) which contained binding resin, \*\*\*\*\*, and colorant at least. Using magenta toner and a cyanogen toner, this black toner, yellow toner, By GPC (gel permeation chromatography) of tetrahydrofuran (THF) extractives of magenta toner and a cyanogen toner. Weight average molecular weight in molecular weight distribution measured is 50,000  $\leq Mw(k) \leq 800,000$   $20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$   $20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$   $20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$ , and 000, Furthermore, a difference of black toner and color toner fills  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$   $30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$   $30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$ , And a difference which subtracted low-softening-point-material content in this color toner from low-softening-point-material content in this black toner is characterized by being larger than zero.

(However, as for Mw (k), weight average molecular weight of black toner and Mw (y) show weight average molecular weight of yellow toner, Mw (m) shows weight average molecular weight of magenta toner, and Mw (c) shows weight average molecular weight of a cyanogen toner, respectively.)

[Claim 28]weight average molecular weight in molecular weight distribution measured by GPC of tetrahydrofuran (THF) extractives of this black toner -- in addition to this -- this color toner (yellow toner.) Magenta toner. And a tetrahydrofuran of a cyanogen toner. (THF) A difference with weight average molecular weight in molecular

weight distribution of extractives  $50,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 300$ ,  $00050,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 300$ ,  $00050,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 300$ , and 000. The filling image formation method according to claim 27.

[Claim 29]The image formation method according to claim 27 or 28, wherein there is more tetrahydrofuran (THF) insoluble matter of this black toner in addition to this than tetrahydrofuran (THF) insoluble matter of this color toner.

[Claim 30]The image formation method according to any one of claims 27 to 29, wherein insoluble matter by a Soxhlet extraction in a tetrahydrofuran (THF) solvent of this yellow toner, magenta toner, and a cyanogen toner is 5 thru/or 30 mass %.

[Claim 31]The image formation method according to any one of claims 27 to 30, wherein insoluble matter by a Soxhlet extraction in a tetrahydrofuran (THF) solvent of this black toner is 15 thru/or 50 mass %.

[Claim 32]The image formation method according to any one of claims 27 to 31 characterized for low softening point material by 4 thru/or doing 20 mass % content of into this toner.

[Claim 33]In molecular weight distribution measured by GPC (gel permeation chromatography) of this low softening point material, The image formation method according to any one of claims 27 to 32, wherein ratios ( $Mw/Mn$ ) of weight average molecular weight ( $Mw$ ) to a number average molecular weight ( $Mn$ ) are 1.0 thru/or 2.0.

[Claim 34]The image formation method according to any one of claims 27 to 33, wherein values of penetration of this low softening point material are 2.0 thru/or 10.0.

[Claim 35]The image formation method according to any one of claims 27 to 34, wherein the degrees of mean circle form measured by flow type particle image analysis apparatus of this yellow toner, magenta toner, a cyanogen toner, and black toner are 0.950 thru/or 0.995.

[Claim 36]The image formation method according to any one of claims 27 to 34, wherein the degrees of mean circle form measured by flow type particle image analysis apparatus of this yellow toner, magenta toner, a cyanogen toner, and black toner are 0.960 thru/or 0.995.

[Claim 37]The image formation method according to any one of claims 27 to 36, wherein this particle toner is generated in a drainage system medium.

[Claim 38]The image formation method according to any one of claims 27 to 37, wherein this particle toner is manufactured under existence of a polymerization initiator by the polymerizing method which polymerizes in solvent liquid in a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer and colorant at least.

[Claim 39]The image formation method according to any one of claims 27 to 38 with which this developer is used as a two component developer which consists of a toner and a career, and a diameter of 50% by volume average of this career is characterized by 15 thru/or 60 micrometers and SF-1 being 100 thru/or 130.

[Claim 40]The image formation method according to any one of claims 27 to 39, wherein this career is a magnetic body distributed coated carrier.

[Claim 41]The image formation method according to any one of claims 27 to 40, wherein surface hardness of this charged roller is 30 degrees thru/or 80 degrees in Aska C.

[Claim 42]The image formation method according to any one of claims 27 to 40, wherein surface hardness of this charged roller is 40 degrees thru/or 70 degrees in Aska C.

[Claim 43]An image formation method given in either of the claims 27 thru/or 42 being what this transfer process transfers to a transfer material via an intermediate transfer body.

[Claim 44]The image formation method according to any one of claims 27 to 43, wherein this image formation method is a tandem system.

[Claim 45]The image formation method with a cleaning member which touches image support (photoconductive drum) in this image forming device according to any one of claims 27 to 44.

[Claim 46]The image formation method according to any one of claims 27 to 44 an electrifying means charged in this image support side being a charged roller which has a conductive elastic layer, and being a development and recovery method without a cleaning blade which touches this image support (photoconductive drum).

[Claim 47]Claim 27 having a developer charging control means which is located in the upper stream and charged in a developer on an image support side rather than this electrifying means thru/or an image formation method given in either 44 or 46.

[Claim 48]The image formation method according to any one of claims 27 to 47, wherein a fixing member used for this fixing process is using fluorine-containing resin.

[Claim 49]The image formation method according to any one of claims 27 to 48, wherein a fixing member used for this fixing process is in any of a fluoride content roller, a fluoride content belt, or a fluoride content film.

[Claim 50]The image formation method according to any one of claims 27 to 49, wherein an oil coating mechanism does not possess to a fixing member used for this fixing process.

[Claim 51]The image formation method according to any one of claims 27 to 50, wherein weight average molecular weight of binding resin used for a surface layer of this image support (photoconductive drum) is 70,000 thru/or 170,000.

[Claim 52] The image formation method according to any one of claims 27 to 51 including structure of polyarylate at least as binding resin used for a surface layer of this image support (photoconductive drum).

---

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the color toner kit and image formation method which are applied to the image formation method which performs formation and development of an electric latent image in a xerography or an electrostatic printing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the xerography, many methods are known. Use the photo conductor which generally consists of a photoconductivity substance, and an electric latent image is formed on a photo conductor by various means. Subsequently, after developing negatives using a toner, making a latent image into a visible image and transferring a toner image to the transfer material (recording material) like paper if needed, a toner image is established on a transfer material with heat and/or a pressure, and a copy or printed matter is obtained.

[0003] Demands, such as a miniaturization, a weight saving, and high-reliability, become strong to the latest copying machine and printer, and a toner performance requirement is also becoming them with a severe thing. For example, the toner which was excellent in the endurance which cannot pollute the surface of the toner support like filming to a photo conductor, a career, or a sleeve much more easily is called for, without spoiling low temperature fixability and offset-proof nature.

[0004] In order to attain such a request, many proposals which specified the physical properties of a toner, especially a molecular weight have been made.

[0005] In JP,3-251853,A, molecular weight distribution has two or more peaks, and the toner obtained by the suspension polymerization method whose position of the peak of the maximum molecular weight the position of the peak of the minimum molecular weight is 200,000 or more or less in 50,000 is proposed. However, under the present circumstances, the further improvement is called for from a viewpoint of low temperature fixability.

[0006] In JP,3-39971,A, it has peak Mp1 to the field of the molecular weights 500-2,000 in GPC. It has peak Mp2 to the field of the molecular weights 10,000-100,000, and weight average molecular weight (Mw) is 10,000-80,000, number average molecular weights (Mn) are 1,500-8,000, and the color toner whose ratio of Mw/Mn is three or more is proposed. In this case, although it excels in offset-proof nature and the color toner in which a color picture with it is obtained is obtained, [ high chroma saturation and ] [ clear ] Development of the toner which cannot pollute the surface of toner support, such as filming to a photo conductor, a career, and a sleeve, much more easily is needed, without spoiling low temperature fixability.

[0007] Although the toner which was excellent in fixability or development stability by JP,4-356057,A, JP,7-84380,A, JP,9-230630,A, etc. is otherwise indicated about the molecular weight distribution of a toner, Although these are making the improvement in monochrome and a mono color image formation method, in a full color image formation method, the proper physical properties in each chromatic toner exist, and they are still asked for the improvement.

[0008] In [ in order to solve these ] JP,4-181264,A, JP,5-341560,A, JP,11-149187,A, JP,2001-109198,A, etc., The proposal which raises fixability and color reproduction nature as what is different from black toner in the physical properties of chromatic toner in addition to this in a full color image formation method is indicated. However, in the image formation method which uses 4 color nonmagnetic full color toner, the improvement is still called for that it is compatible in the characteristics, such as fixability, development nature, transfer nature, durable stability, and color reproduction nature.

[0009] Thus, the actual condition is that the combination of the full color toner which solves a problem variously does not exist.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide the color toner kit and image formation method which solved the problem of the conventional technology like \*\*\*\*.

[0011] namely, the purpose of this invention -- many -- the electrophotographic properties of black toner and other toners being the same, and, even if it performs the continuous print of several sheets, And it excels in

transfer nature, there is little contamination to a member, and there is each toner in providing a color toner kit and an image formation method excellent in durable stability without fogging.

[0012]The purpose of this invention can fully secure the fixability of a toner image, and there is in providing a color toner kit and an image formation method with which black toner and other toners serve as a uniform degree of brilliancy (gross) in the tip of a heating material top picture, the back end, and also several multi-sheet passage of sheets.

[0013]A multicolor toner carries out the mixed colors of the purpose of this invention enough, its color reproduction nature is good and there is in providing the color toner kit and image formation method which can acquire the picture excellent in the transparency of the film (OHP) picture for over head projectors.

[0014]

[Means for Solving the Problem]A process at which this invention forms an electrostatic latent image in image support by which charging processing was carried out to image support and an electrifying process charged in an image support side, A developing process which supplies a developer to an electrostatic latent image and visualizes an electrostatic latent image, and a transfer process which transfers a visualized developer image to a transfer material, And it is a developer applied to an image formation method using an image forming device which has a fixing process which fixes a picture on a transfer material with heat or a pressure, Black toner in which this developer contained binding resin, low softening point material, and carbon black at least, color toner (yellow toner.) which contained binding resin, \*\*\*\*\*, and colorant at least It is a color toner kit which are magenta toner and a cyanogen toner, This black toner, yellow toner, By GPC (gel permeation chromatography) of tetrahydrofuran (THF) extractives of magenta toner and a cyanogen toner. Weight average molecular weight in molecular weight distribution measured is  $50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$ ,  $20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$ , and 000, Furthermore, a difference of black toner and color toner fills  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$ , And a difference which subtracted low-softening-point-material content in this color toner from low-softening-point-material content in this black toner is related with a color toner kit being larger than zero and an image formation method. (However, as for Mw (k), weight average molecular weight of black toner and Mw (y) show weight average molecular weight of yellow toner, Mw (m) shows weight average molecular weight of magenta toner, and Mw (c) shows weight average molecular weight of a cyanogen toner, respectively.)

[0015]

[Embodiment of the Invention]In [ result of wholeheartedly examination ] the toner of this invention this invention persons, By making the relation of the molecular weight distribution of black toner and chromatic toner into the predetermined range, respectively, it found out electrophotographic properties having been the same, and each toner having been excellent in fixability, development nature, and transfer nature, and there having been little contamination to a member, and having excelled in durable stability without fogging.

[0016]First, black toner, yellow toner, By GPC (gel permeation chromatography) of the tetrahydrofuran (THF) extractives of magenta toner and a cyanogen toner. It is that the weight average molecular weight in the molecular weight distribution measured sets to  $50,000 \leq Mw(k) \leq 800,000$ ,  $20,000 \leq Mw(y) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(m) \leq 500,000$ ,  $20,000 \leq Mw(c) \leq 500,000$ , and 000.

[0017]The gloss of a black part [ in / that Mw (k) is less than 50,000 / a picture ] becomes high too much, the character recognition in particular in a black character becomes less easy, and it will get impudent in fatigue of eyes.

[0018]The nonmagnetic black toner using carbon black tends to start electric charge leak from the conductive height of carbon black, and tends to cause the fall of development nature or transfer nature. The phenomenon occurs easily with a toner with a low molecular weight. Therefore, 50,000 or more Mw(s) higher than chromatic toner are required.

[0019]On the other hand, when Mw (k) exceeds 800,000, low temperature fixability will get worse.

[0020]It is high lusterless too much in Mw (y), Mw (m), and Mw (c) being less than 20,000, and will get impudent in fatigue of eyes, and hot offset-proof nature will get worse.

[0021]When Mw (y), Mw (m), and Mw (c) exceed 500,000, mixed-colors nature gets worse and there is nothing to color reproduction nature in a satisfaction line.

[0022]Next, the difference of black toner and color toner is filling  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(y) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(m) \leq 500,000$ ,  $30,000 \leq Mw(k) - Mw(c) \leq 500,000$ , and 000.

[0023]The difference of the image gloss of a black part and a color part decreases that  $Mw(k) - Mw(y)$ ,  $Mw(k) - Mw(m)$  and  $Mw(k) - Mw(c)$  are less than 30,000, and recognition of the black part (black character) on a color background becomes less easy, and will be puffed up in fatigue of eyes.

[0024]In the case of the nonmagnetic black toner using carbon black, it is easy to start electric charge leak from the conductive height of carbon black, and easy to cause the fall of development nature or transfer nature.

[0025]There is the necessity of furthermore making the same the developing characteristic and transfer property of a toner of four colors to be used in a full color image formation method (composition which carries



out package transfer especially of the four colors).

[0026]In the case of this invention, Mw high [ 30,000 or more ] higher than chromatic toner is required.

[0027]When Mw(k)-Mw(y) Mw(k)-Mw (m) and Mw(k)-Mw (c) exceed 500,000, to a black part, the image gloss of a color part becomes large too much, and will be puffed up in fatigue of eyes. The development nature of chromatic toner and transfer nature will become low too much to black toner.

[0028]In this invention, it is still more preferred that Mw(k)-Mw(y) Mw(k)-Mw (m) and Mw(k)-Mw (c) are 50,000 thru/or 300,000.

[0029]The difference which furthermore subtracted the low-softening-point-material content in this color toner from the low-softening-point-material content in black toner is using a larger toner than 0. That is, it is saying that there is more low-softening-point-material content in black toner than the low-softening-point-material content in this color toner.

[0030]This is because there is the necessity of increasing content in order to acquire the effect that it is equivalent to color toner in order that in the case of the nonmagnetic black toner which uses carbon black carbon black may get used easily with a wax and may drop the effect as a release agent.

[0031]Here, the measuring method of the molecular weight distribution of THF extractives is shown below.

[0032]In the case of <measuring method of molecular weight distribution of THF extractives> polyester resin, the sample for GPC measurement is produced as follows.

[0033]After putting binding resin in a tetrahydrofuran (THF) and neglecting it for several hours, it shakes enough, and THF is mixed well (until the coalescence object of resin is lost), and also it settles for 12 hours or more. It is made for the leaving times to the inside of THF to turn into 24 hours or more at this time. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size of 0.45-0.5 micrometer, for example, my SHORI disk H-25-5 TOSOH CORP. make, and EKI KURO disk 25CR made in germane science Japan etc. can be used) be a sample of GPC. Resin concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0034]The molecular weight and molecular weight distribution by GPC of a THF soluble component of binding resin stabilize a column in the 40 \*\* heat chamber measured by the following methods, in the column at this temperature, THF is passed at the rate of flow of 1 ml/m as a solvent, and carry out about 100microl pouring of the THF sample solution, and measure it. In the determination of molecular weight of a sample, the molecular weight distribution which a sample has is computed from the relation of the opposite numerical value of an analytical curve and count number which were created by several sorts of monodisperse polystyrene standard samples. It is appropriate that the molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. uses the standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polyester sample for analytical curve creation using what is  $10^2 - 10^7$  grade, for example. RI (refractive index) detector is used for a detector. As a column, it is good to combine two or more commercial polystyrene gell columns, For example, the combination of shodex GPC KF-801 by Showa Denko K.K., and 802, 803, 804 and 805,806,807,800P, TSKge1G1000H by TOSOH CORP. ( $H_{XL}$ ), G2000H ( $H_{XL}$ ), The combination of G3000H ( $H_{XL}$ ), G4000H ( $H_{XL}$ ), G5000H ( $H_{XL}$ ), G6000H ( $H_{XL}$ ), and G7000H ( $H_{XL}$ ) TSKguardcolumn is mentioned.

[0035]Especially column composition has the Showa Denko K.K. make A-801 and the preferred thing which connected 802, 803, 804, 805, 806, and 807.

[0036]The insoluble matter by the Soxhlet extraction in the tetrahydrofuran solvent of yellow toner, magenta toner, and a cyanogen toner that it is 5 thru/or 30 mass % in this invention Fixability, It should excel in development nature and transfer nature, there should be little contamination to a member, and it should excel in durable stability without fogging.

[0037]The measuring method of THF insoluble matter is shown below here.

[0038]The THF insoluble matter in <measurement of THF insoluble matter> this invention shows the weight percentage in the total of an insoluble ingredient to THF also including the super-polymers polymer component (substantially crosslinked polymer) and paints which became insolubility to the THF solvent in the resin composition in a toner, or a magnetic body. It is defined as THF insoluble matter with the value measured as follows.

[0039]Carry out weighing of the toner samples 0.5-1.0g ( $W_1g$ ), put into an extraction thimble (for example, Toyo Roshi No.86R), and it applies to Soxhlet extractor, After evaporating the soluble component which extracted for 6 hours, using 100-200 ml of THF(s) as a solvent, and was extracted with the THF solvent, vacuum drying is carried out at 100 \*\* for several hours, and weighing of the amount of THF soluble resin components is carried out ( $W_2g$ ). Mass of the insoluble ingredient is set to ( $W_2g$ ) at THF also including the paints and magnetic body in a toner. THF insoluble matter is called for from a following formula.

[0040]

[Equation 1]

$$\text{THF 不溶分 (質量\%)} = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

[0041]When load continues being applied to a toner in prolonged durability as the insoluble matter by the Soxhlet extraction in the tetrahydrofuran solvent of color toner is less than 5 mass %, contamination of a member is produced, or there is nothing to high-temperature-offset-proof nature in satisfactory \*\*.

[0042]On the other hand, when the insoluble matter by the Soxhlet extraction in the tetrahydrofuran solvent of color toner exceeds 30 mass %, since a toner becomes hard as a whole, it is inferior to low temperature fixability or the permeability of OHP.

[0043]In this invention, it should excel that the insoluble matter by the Soxhlet extraction in the tetrahydrofuran solvent of black toner was 15 thru/or 50 mass % in fixability, development nature, and transfer nature, there should be little contamination to a member, and it should excel in durable stability without fogging.

[0044]Fatigue of eyes arises according to a flash [ in / that the insoluble matter by the Soxhlet extraction in the tetrahydrofuran solvent of black toner is less than 15 mass % / a black character ], or there is nothing to high-temperature-offset-proof nature in satisfactory \*\*.

[0045]On the other hand, when insoluble matter by a Soxhlet extraction in a tetrahydrofuran solvent of black toner exceeds 50 mass %, since a toner becomes hard too much as a whole, it is inferior to low temperature fixability.

[0046]As low softening point material used for a toner of this invention, For example, although a paraffin series wax, polyolefin system waxes, these denaturation things (for example, an oxide and a graft treatment object), higher fatty acid and its metal salt, amide wax, ketone wax, an ester system wax, etc. are mentioned, If crystallinity is high when using it for color toner, since the permeability of OHP will be barred, amide wax and ester wax are preferred.

[0047]In this invention, it is good in a toner 4 thru/or to do 20 mass % content of low softening point material.

[0048]It is not it satisfactory with offset-proof nature that low softening point material in a toner is less than 4 mass %. When low softening point material in a toner exceeds 20 mass %, development nature and transfer nature are made to fall.

[0049]As for low softening point material used for this invention, in molecular weight distribution measured by GPC (gel permeation chromatography), it is preferred that ratios ( $M_w/M_n$ ) of weight average molecular weight ( $M_w$ ) to a number average molecular weight ( $M_n$ ) are 1.0-2.0.

[0050]This expresses that molecular weight distribution is so sharp that a value of  $M_w/M_n$  of low softening point material is [ 1.0 ] near. When heat specifically takes at the time of fixing, the good melting characteristic is shown, and oozing fixing property with early good \*\* to a toner surface is shown.

[0051]if a ratio ( $M_w/M_n$ ) of weight average molecular weight ( $M_w$ ) to a number average molecular weight ( $M_n$ ) is larger than 2.0 in molecular weight distribution measured by GPC (gel permeation chromatography) of low softening point material — a toner surface of low softening point material — it oozes, \*\* becomes late and fixing property worsens.

[0052]A molecular weight of low softening point material is measured on the following conditions by GPC.

Device: (GPC measuring condition) GPC-150C (Waters)

Column: 2 ream (made by TOSOH CORP.) GMH-HT30cm

\*\* Degree: 135 \*\* \*\* Intermediation: o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow: 1.0 ml/min trial Charge: Pour in 0.15% of samples [ 0.4 ml of ]. [0053]It measures on condition of above and a molecular weight calibration curve created by a monodisperse polystyrene standard sample is used in molecular weight calculation of a sample. It is computed by carrying out polyethylene conversion by a conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0054]In this invention, toner fusion to a charged roller and a photo conductor accompanying [ that penetration is 2 thru/or 10 ] durability of low softening point material can be controlled. Furthermore, a transfer residue by isolation of an external additive and embedding is mitigable.

[0055]Penetration of the low softening point material in this invention is a value measured based on JIS K-2207. It is the numerical value which expressed with a 0.1-mm unit penetration depth at a time of making a needle which has a cone tip of 9 degrees of vertical angles at about 1 mm in diameter specifically intrude by constant load. A test condition in inside of this invention is 25 \*\*, the load 0.98N (100g), and intrusion time 5 seconds in sample temperature.

[0056]A release effect is not demonstrated as penetration of low softening point material is less than two, and it is not satisfactory with offset-proof nature. If penetration of low softening point material exceeds 10, development nature and transfer nature will be reduced, or blocking will be caused.

[0057]As binding resin used for a toner of this invention, use of the following binding resin is possible.

[0058]For example, polystyrene, Polly p-KURORU styrene, styrene like polyvinyl toluene, and a single polymer of the substitution product; A styrene p-Krol styrene copolymer, A styrene vinyltoluene copolymer, a styrene vinylnaphthalene copolymer, A styrene acrylic ester copolymer, a styrene methacrylic-acid-ester copolymer, A styrene alpha-Krol methyl methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene vinylmethyl



ether copolymer, a styrene vinyl ethyl ether copolymer, A styrene vinyl methyl ketone copolymer, a styrene butadiene copolymer, A styrene isoprene copolymer, styrene system copolymer; like a styrene acrylonitrile indene copolymer — polyvinyl chloride; — phenol resin; — natural modified-phenol-resin; — natural denaturation maleic-acid-resin; — acrylic resin; — methacrylic resin; — polyacetic acid vinyl; — silicone resin; polyester resin; — polyurethane; — polyamide resin; — furan resin; — epoxy resin; — xylene resin; — polyvinyl-butylal; — terpene resin; — cumarone-indene-resin; — petroleum system resin can be used. As a desirable binding substance, a styrene system copolymer or polyester resin is raised.

[0059]As comonomer to a styrene monomer of a styrene system copolymer, For example, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic acid dodecyl, acrylic acid octyl, acrylic acid-2-ethylhexyl, Acrylic acid phenyl, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Monocarboxylic acid which has a double bond like butyl methacrylate, methacrylic acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example, Dicarboxylic acid which has a double bond like maleic acid, maleic acid butyl, maleic acid methyl, and dimethyl maleate, and its substitution product; for example, The vinyl ester like VCM/PVC, vinyl acetate, and benzoic acid vinyl; for example, Ethylene, propylene, and the ethylene system olefins like butylene; for example, A vinyl system monomer like vinyl ether; like vinyl ethyl ether, vinyl ketone;, for example, vinylmethyl ether, like vinyl methyl ketone and vinyl hexyl ketone, and vinyl isobutyl ether is independent, or is used two or more.

[0060]Mixed resin of resin over which the bridge may be constructed over and constructed further, and resin over which a bridge is not constructed may be sufficient as a styrene system polymer or a styrene system copolymer.

[0061]As a cross linking agent of binding resin, a compound which mainly has a double bond which can polymerize two or more pieces may be used. For example, an aromatic divinyl compound like divinylbenzene and divinyl naphthalene; for example, Carboxylate which has two double bonds like ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; for example, A compound which has divinyl compound; and three or more vinyl groups like divinylaniline, divinyl ether, a divinylsulfide, and a divinylsulfone; independent or it is used as a mixture.

[0062]As an addition of a cross linking agent, 0.001 to 10 mass part is preferred to polymerization nature monomer 100 mass part.

[0063]A toner of this invention may contain a charge controlling agent.

[0064]There is the following substance to control a toner to negative charge.

[0065]For example, an organic metallic compound and chelate compound are effective, and there are metallic compounds of monoazo metallic compounds, acetylacetone metallic compounds, aromatic hydroxy carboxylic acid, and an aromatic Daika Lebon acid system. There are other phenol derivatives, such as aromatic hydroxy carboxylic acid, aromatic mono- \*\*\*\* polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester species, and a bisphenol. A urea derivative, a metal-containing salicylic acid system compound, a metal-containing naphthoic acid system compound, A boron compound, quarternary ammonium salt, carixarene, a silicon compound, a styrene acrylic acid copolymer, a styrene methacrylic acid copolymer, a styrene acrylic sulfonic acid copolymer, a nonmetal carboxylic acid system compound, etc. are mentioned. It may carry out internal [ of the resin which carried out the pendant of the above-mentioned electrification control compound ] into a toner.

[0066]There is the following substance to control a toner to positively-charged.

[0067]For example, a denaturation thing by Nigrosine, fatty acid metal salt, etc., a guanidine compound, An imidazole compound, tributyl benzylammonium 1-hydroxy-4-naphthosulfonate, Quarternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt and these lake colors, triphenylmethane colors, and these lake colors (as a rake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs \*\*\*\* tungstic acid, \*\*\*\* molybdic acid, \*\*\*\* tungsten molybdic acid, Tannic acid, lauric acid, gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., Metal salt of higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyltin oxide, JIORUGANO tin oxide [ such as dicyclohexyl tin oxide, ]; — JIORUGANO tin borate [ such as dibutyltin borate, dioctyltin borate, and dicyclohexyl tin borate, ]; — these — independent — or two or more kinds can be combined and it can use. Also in these, a nigrosine series and a charge controlling agent like quarternary ammonium salt are used especially preferably. It may carry out internal [ of the resin which carried out the pendant of the above-mentioned electrification control compound ] into a toner.

[0068]These charge controlling agents are good to carry out 0.01-20 mass-part (preferably 0.5 to 10 mass part) use to resinous principle 100 mass part.

[0069]As for colorant used for this invention, that by which mixing colors was carried out black using carbon black, and the yellow / magenta / cyanogen colorant shown in graft-ized carbon or the following as black colorant is used.

[0070]As a yellow coloring agent, a compound etc. which are represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and allyl amide compound are used. Specifically, C. I. Pigment. Yellow3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83,

93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191, 192, and 199 grades are used suitably.

[0071]C.I.Solvent Yellow33, 56, 79, 82, 93, 112, 162 and 163, C.I.Disperse Yellow42, 64 and 201, and 211 grades are raised as a color.

[0072]A yellow pigment and a color may be used alone if needed, or several sorts of paints and a color may be used together.

[0073]As a magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, anthraquinone, a quinacridone compound, a base color rake compound, a naphthol compound, a benz imidazolone compound, a thioindigo compound, a perylene compound, etc. are used. Specifically, C. I.Pigment. Red2, and 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254 and C.I.Pigment. Especially Violet19 grade is preferred.

[0074]A magenta pigment and a color may be used alone if needed, or several sorts of paints and a color may be used together.

[0075]As cyanogen colorant used for this invention, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, a base color rake compound, etc. can be used. Specifically, C.I.Pigment Blue1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60 and 62, and 66 grades can use suitably especially.

[0076]Cyanogen paints and a color may be used alone if needed, or several sorts of paints and a color may be used together.

[0077]These colorant is independent, or it can mix and it can be further used in the state of a solid solution. Colorant of this invention is chosen from a point of a hue angle, chroma saturation, brightness, weatherability, OHP transparency, and dispersibility to inside of a toner. To resin 100 mass part, an addition of this colorant carries out 1-20 mass-part addition, and is used.

[0078]Next, a method for manufacturing a toner used for this invention is explained. A toner used for this invention can be manufactured using a pulverized toner process and a polymerization toner process.

[0079]In this invention, a manufacturing method of pulverized toner Binding resin, low softening point material, Paints as colorant, a color or a magnetic body, and if needed a charge controlling agent and other additive agents, Mix enough with a Henschel mixer and a mixer like a ball mill, and a mixture; Obtained A heating roller, Grinding after cooling solidification and a classification can be performed for kneaded material which carried out melt kneading using a heat kneading machine like a kneader and an extruder, was made to distribute or dissolve low softening point material, paints, a color, and a magnetic body in inside in which resinous principle of each other was made to dissolve, and was; Obtained, and a toner can be obtained.

[0080]Furthermore, a desired additive agent can be enough mixed with a toner with a mixer like a Henschel mixer if needed, and a toner used for this invention can be obtained.

[0081]A method of a manufacturing method of polymerization toner atomizing a molten mixture in the air using a disk or many hydraulic nozzles given in JP,56-13945,B etc., and obtaining a spherical toner in this invention, A method of generating a toner directly using a suspension polymerization method stated to JP,36-10231,B, JP,59-53856,A, and JP,59-61842,A, An emulsion polymerization method represented by soap-free-polymerization method which carries out direct polymerization to a monomer under the distributed polymerizing method a meltable and obtained polymer generates a toner directly using an insoluble drainage system organic solvent, or water-soluble polarity polymerization initiator existence, and generates a toner, After making primary polarity emulsion-polymerization particles beforehand, it is possible to manufacture a toner using a hetero condensation method etc. which add polar particles which have an opposite electric charge, and make them meet.

[0082]However, in the distributed polymerizing method, although a toner obtained shows very sharp particle size distribution, from a viewpoint concerning [ selection of material to be used being narrow or use of an organic solvent ] processing of a waste solvent, and the inflammability of a solvent, its manufacturing installation is complicated and it tends to make it complicated. Since particle size distribution of a toner gathers comparatively, an emulsion polymerization method represented by soap free polymerization is effective, but when an emulsifier and an initiator end which were used exist in a toner particle surface, it is easy to worsen an environmental capability.

[0083]Therefore, especially a suspension polymerization method under application of pressure is under ordinary pressure from which particulate toner with sharp particle size distribution is obtained comparatively easily in this invention or is preferred. After making a monomer stick to once obtained polymerization particles further, what is called a seed polymerization method made to polymerize using a polymerization initiator can also be used suitably for this invention.

[0084]When using a direct polymerization method for a toner production method of this invention, it is possible to manufacture a toner concretely with a manufacturing method like the following. Low softening point material, colorant, a charge controlling agent, a polymerization initiator, and other additive agents are added into a monomer, and the usual agitator or a homomixer, a homogenizer, etc. are made to distribute a monomer system

made to dissolve or distribute uniformly with a homogenizer, an ultrasonic dispersion machine, etc. in aqueous phase containing dispersion stabilizer. An agitating speed and time are adjusted and corned so that a monomer drop may have the size of desired particle toner preferably. What is necessary is just to perform after that churning which is a grade by which a particle state is maintained and sedimentation of particles is prevented by operation of dispersion stabilizer. Not less than 40 \*\* of polymerization temperature generally polymerizes by setting it as temperature of 50-90 \*\*. Temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, the second half of a reaction may be distilled off in order to remove an unreacted polymerization nature monomer, a by-product, etc. which become a stinking cause of a thing at the time of toner fixing, etc. further, and a drainage system medium may be distilled off in part after ending reaction. Washing and filtration recover generated particle toner after ending reaction, and it dries. In a suspension polymerization method, it is preferred to usually use 300 to water 3000 mass part as carrier fluid to monomer system 100 mass part.

[0085]A desirable toner is manufactured using a direct polymerization method low softening point material was intension-ized by a coat resin layer, by a fault plane measuring method of a toner which used a transmission electron microscope (TEM) rather than used for this invention. It is necessary to make inevitable low softening point material intension-ize in coat resin from the necessity of making a toner containing a lot of low softening point material from a fixable viewpoint. If special frost shattering is not used in a grinding process, sufficient pulverizing-ization cannot be performed, but only a large thing of particle size distribution will be obtained as a result, but a toner when not making it intension-ize also generates toner fusion to a device, and is not very preferred. In freezing pulverization, when a device becomes complicated for a preventing-dew-condensation measure to a device or a toner absorbs moisture temporarily, a workability fall of a toner is caused, and also it is also necessary to add a drying process, and becomes a problem. As a concrete method of making it intension-ize, this low softening point material, A toner which has what is called core shell structure that covered low softening point material with setting up the low softening point material for the polarity of material in inside of a drainage system medium small from main monomers, and also making a small amount of polar big resin or monomers add by coat resin can be obtained. churning conditions of changing a kind and an addition of a dispersing agent with which particle-size-distribution control of a toner and control of particle diameter carry out mineral salt of difficulty water solubility, and a protective colloid operation, such as a method, and mechanical contrivance conditions, for example, peripheral speed, passing time, impeller shape, etc. of a rotor, and container shape — or, A toner of predetermined this invention can be obtained by controlling solids concentration in inside of solution, etc.

[0086]As a concrete method of measuring a fault plane of a toner in this invention, A hardened material by which a toner might be stiffened for two days in atmosphere with a back temperature of 40 \*\* distributed enough in an epoxy resin of room-temperature-setting nature 43 ruthenium oxide, After dyeing by using 43 osmium <8> oxide together as occasion demands, a sample of a thin film integrated circuit was started using a microtome provided with a diamond gear tooth, and a fault gestalt of a toner was measured using a transmission electron microscope (TEM). In this invention, in order to attach contrast between materials using a difference of some degree of crystallinity between this low softening point material to be used and resin which constitutes a coat, it is preferred to use a 43 ruthenium-oxide staining technique.

[0087]As a vinyl system polymerization nature monomer in which a radical polymerization used when manufacturing a toner by the polymerizing method is possible, a monofunctional nature polymerization nature monomer or a polyfunctional polymerization nature monomer can be used.

[0088]As a monofunctional nature polymerization nature monomer, styrene, alpha-methylstyrene, beta-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, Styrene system polymerization nature monomers, such as p-n-dodecylstyrene, p-methoxy styrene, and p-phenylstyrene; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, n-propylacrylate, iso-propylacrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-amyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, cyclohexyl acrylate, Acrylic polymerization nature monomers, such as benzyl acrylate, dimethyl phosphate ethyl acrylate, dibutyl phosphate ethyl acrylate, and 2-benzoyloxy ethyl acrylate; Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, n-amyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl methacrylate, diethyl phosphate ethyl methacrylate, methacrylic system polymerization nature monomer [such as dibutyl phosphate ethyl methacrylate, ]; — methylene aliphatic-monocarboxylic-acid ester species; — vinyl acetate. Vinyl propionate, BENZOE acid vinyl, butanoic acid vinyl, benzoic acid vinyl, Vinyl ester, such as formic acid vinyl; Vinylmethyl ether, vinylethyl ether, Vinyl system polymerization nature monomers, such as vinyl ketone, such as vinyl ether, such as vinyl isobutyl ether, vinyl methyl ketone, vinyl hexyl ketone, and vinyl isopropyl ketone, etc. are mentioned.

[0089]As a polyfunctional polymerization nature monomer, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Polyethylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, Neopentyl

glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Polypropylene-glycol diacrylate, 2,2'-bis[4-(acryloxy diethoxy) phenyl] propane, Trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene-glycol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, 2,2'-bis[4-(methacryloxydiethoxy) phenyl] propane, 2,2'-bis[4-(meta-KURIROKISHI polyethoxy) phenyl] propane, Trimethylolpropanetrimethacrylate, tetramethylolmethanetetra methacrylate, divinylbenzene, divinyl naphthalene, divinyl ether, etc. can be mentioned.

[0090]said monofunctional nature polymerization nature monomer — two or more sorts can be combined and it can be used, independent or combining a monofunctional nature polymerization nature monomer and a polyfunctional polymerization nature monomer. It is also possible to use said polyfunctional polymerization nature monomer as a cross linking agent.

[0091]In this invention, in order to make core shell structure form in a toner, it is preferred to use polar resin together. Polar resin like a polar polymer and a polar copolymer which can be used for this invention is illustrated below.

[0092]As polar resin, dimethylaminoethyl methacrylate, a polymer of a nitrogen-containing monomer like diethylaminoethyl methacrylate, or copolymer [ of a nitrogen-containing monomer and styrene unsaturated carboxylic acid ester ]; — nitril monomer; like acrylonitrile — halogen-containing monomer; like VCM/PVC — acrylic acid. unsaturated-carboxylic-acid; like methacrylic acid — unsaturated-dibasic-acid; — unsaturation 2 base acid anhydride; — a polymer of a nitro monomer, or copolymer [ of it and a styrene monomer ]; — polyester; — epoxy resin; is mentioned. As a more desirable thing, polyester resin of a copolymer of styrene and acrylic acid (meta), a maleic acid copolymer, saturation, or an unsaturation and an epoxy resin are mentioned.

[0093]As a polymerization initiator, for example 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, Azo or diazo series polymerization initiators, such as azobisisobutyronitrile; Benzoyl peroxide, Methyl-ethyl-ketoneperoxide, diisopropylperoxy carbonate, Cumene hydroperoxide, tert-butylhydroperoxide, di-t-butylperoxide, JIKUSHIRU peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, Lauroyl peroxide, 2,2-bis(4,4-t-butylperoxy cyclohexyl)propane, Persulfate, such as peroxide system initiators, such as tris-(t-butylperoxy) triazine, a polymers initiator which has a peroxide in a side chain, potassium persulfate, and ammonium persulfate, hydrogen peroxide, etc. are used.

[0094]Addition of a polymerization initiator of 0.5 to 20 mass part of polymerization nature monomer 100 mass part is preferred, and is independent, or may use it together.

[0095]In order to control a molecular weight in this invention, a publicly known cross linking agent and a chain transfer agent may be added, and it is 0.001 to 15 mass part as a desirable addition.

[0096]In this invention, any or suitable stabilizer is used for carrier fluid used by the polymerizing method using an emulsion polymerization, a distributed polymerization, suspension polymerization, seed polymerization, and a hetero condensation method, etc. when manufacturing polymerization process toner. As an inorganic compound, for example, tricalcium phosphate, magnesium phosphate, Aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, alumina, etc. are mentioned. As an organic compound, polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, Sodium salt of methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, Polyacrylic acid and its salt, starch, polyacrylamide, polyethylene oxide, a poly (hydro-oxy stearic acid-g-methyl methacrylate eu-methacrylic acid) copolymer, the Nonion system or an ion system surface-active agent, etc. is used.

[0097]When using an emulsion polymerization method and a hetero condensation method, an anionic system surface-active agent, a cation system surface-active agent, an amphionic surface active agent, and the Nonion system surface-active agent are used. As for these stabilizer, it is preferred to use 0.2 to 30 mass part to polymerization nature monomer 100 mass part.

[0098]In order to obtain fine particles, this inorganic compound may be made to use a commercial thing as it is in these stabilizing agents, when using an inorganic compound, but to generate in carrier fluid.

[0099]A surface-active agent of 0.001 to 0.1 mass part may be used for detailed distribution of these stabilizing agents. This is an expected operation of the above-mentioned dispersion stabilizing agent a thing for promoting, and as the example, Dodecylbenzene sodium sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, oleic acid calcium, etc. are mentioned.

[0100]With a projected area diameter of a toner in this invention, circularity, and those frequency distribution. It uses as a simple method of expressing shape of particle toner quantitatively, and in this invention, it measures using flow type particle image measuring apparatus FPIA-1000 type (made by TOA Medical Electronics Co., Ltd.), and computes using a lower type, and the degree of mean circle form is called for with an arithmetical

average of circularity obtained by a lower formula.

[0101]

[Equation 2]

円相当径 = (粒子投影面積 /  $\pi$ )<sup>1/2</sup> × 2

円形度 =  $\frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$

[0102] Here, a "particle project area" is the area of a particle toner image by which binarization was carried out, and it is defined as the length of a border line produced by connecting an edge point of this particle toner image to "a boundary length of a particle projection image."

[0103] Circularity in this invention is an index which shows a degree of unevenness of particle toner, and circularity serves as a small value, so that 1.000 is shown and the shape of surface type becomes complicated, when particle toner is a perfect globular form.

[0104] As a concrete measuring method, 10 ml of ion exchange water from which an impure solid etc. were removed beforehand is prepared into a container, into it, as a dispersing agent, a surface-active agent and after adding alkylbenzene sulfonates preferably, 0.02 g is added for a test portion, and it is made to distribute uniformly. As a dispersion means, using what equipped ultrasonic dispersion machine UH-50 type (made by S EMUTE) with a titanium alloy chip of 5 phi as a vibrator, distributed processing is performed for 5 minutes and it is considered as dispersion liquid for measurement. In that case, it cools suitably so that temperature of these dispersion liquid may not be not less than 40 \*\*.

[0105] Using said flow type particle image measuring apparatus, this dispersion-liquid concentration is readjusted to shape measuring of particle toner so that particle toner concentration at the time of measurement may be set to 3000-10,000 piece [/micro] l, and 1000 or more particle toner is measured. A projected area diameter, circularity frequency distribution, etc. of particle toner are searched for after measurement using this data.

[0106] As for the degree of mean circle form in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus of a toner of this invention, 0.950 thru/or 0.995 are preferred. The more desirable degrees of mean circle form and circularity standard deviation are 0.960 thru/or 0.995, and less than 0.040 are preferred.

[0107] Since toner shape becomes an infinite form considerably when the degree of mean circle form is less than 0.950, toner transfer efficiency at the time of continuation passage of sheets worsens, and it becomes difficult to carry out development and recovery which a transfer residual toner sets on a photo conductor.

[0108] When the degree of mean circle form exceeds 0.995, in a manufacture side, reproducibility and yield get worse remarkably and are connected with a cost hike.

[0109] Since shape distribution of a toner spreads when circularity standard deviation exceeds 0.04, uniform transfer gets worse and it becomes difficult to carry out development and recovery.

[0110] A toner of this invention can usually be used as one ingredient and an object for binary system developers. In using nonmagnetic toner which does not contain a magnetic body as a one component system developer, there is a method of making it convey by carrying out frictional electrification compulsorily in a developing sleeve, and making a toner adhere on a sleeve using a braid or a roller.

[0111] Next, a career usable to this invention is explained.

[0112] The 50% particle diameter of a volume reference of a carrier particle of this invention, and a measuring method of particle size distribution, It measured on condition of feeding air pressure 3bar and suction pressure 0.1bar using a laser diffraction type size distribution measuring device (loss <HELOS>) provided with a dry type dispersion machine (Rodhos <RODOS>) by a product made by sympathizer tech (SYNPATEC).

[0113] As for career particle diameter, it is good that 15-60 micrometers of 50% particle diameter (D) by a volume reference are 25-50 micrometers more preferably. As for a career, it is still better that content of particles of 2/3 or less particle diameter (2D/3>=) of 50% particle diameter is 0.1 to 5 volume % more preferably below in 5 volume %.

[0114] When the 50% particle diameter of a career is less than 15 micrometers, carrier adhesion to a nonimage area by particles by the side of particles of particle size distribution of a career may be unable to be prevented good. When the 50% particle diameter of a career is larger than 60 micrometers, there is a case depended on integrity of a magnetic brush where nonuniformity of a picture on account of a size is produced although it vomits and \*\* is not produced.

[0115] It is good in values of profile coefficient SF-1 being 100-130 preferably as shape of a career.

[0116] In this invention, with SF-1 which shows a profile coefficient. For example, 100 toner images expanded to one 500 times the magnification of this using Hitachi FE-SEM (S-800) are sampled at random, The picture information analyzes by introducing into an image analyzing device (LuzexIII) by Nireco Corp. via an interface, and defines a value which might be computed from a lower type as profile coefficient SF-1.



[0117] ,  
[Equation 3]

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

(MXLNG shows the absolute maximum length of particles among a formula, and AREA shows the project area of particles.)

[0118] Profile coefficient SF-1 shows the degree of the roundness of particles, and 100 is a real ball. When SF-1 of a career is larger than 130, since the crevice of a career is superfluously covered with the impalpable powder (A) added for the prevention from toner adhesion, the electrification grant nature of a career serves as an uneven thing, or becomes easy to damage the drum surface.

[0119] In this invention, the magnetite or the ferrite which has the magnetism expressed with the following formula (1) or (2) as metallic-compounds particles used for carrier cores is mentioned.

MO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ... (1)

M-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ... (2)

(M shows trivalent and a divalent or univalent metal ion among a formula.)

[0120] as M, Mg, aluminum, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, and Li are mentioned -- surpassing -- it can be independent or can use by plurality.

[0121] As a concrete compound of metallic-compounds particles which have the above-mentioned magnetism, For example, magnetite, a Zn-Fe system ferrite, a Mn-Zn-Fe system ferrite, An iron system oxide like a nickel-Zn-Fe ferrite, a Mn-Mg-Fe system ferrite, a Ca-Mn-Fe system ferrite, a Ca-Mg-Fe system ferrite, a Li-Fe system ferrite, and a Cu-Zn-Fe system ferrite is mentioned.

[0122] In this invention, metallic compounds which have the above-mentioned magnetism, and the following nonmagnetic metallic compounds may be mixed and used as metallic-compounds particles used for carrier cores.

[0123] As nonmagnetic metallic compounds, for example aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO, MnO<sub>2</sub>, and alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, CuO, ZnO, SrO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub> are mentioned. In this case, although one kind of metallic compounds can also be used, it is good to mix and use at least two or more sorts of metallic compounds preferably especially. In that case, it is desirable in order that using particles to which specific gravity and shape are similar may raise adhesion with binding resin, and intensity of carrier-cores particles.

[0124] As an example of combination, for example Magnetite and hematite, Magnetite, r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnetite, and SiO<sub>2</sub>, Magnetite, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnetite, TiO<sub>2</sub> and magnetite, a Ca-Mn-Fe system ferrite and magnetite, and a Ca-MgFe system ferrite can use preferably. Combination of magnetite and hematite can use preferably especially.

[0125] As binding resin of carrier-cores particles used for this invention, it is thermosetting resin and it is preferred that all are resin over which the bridge is constructed in three dimensions in part. since metallic-compounds particles to distribute can be firmly bound by this, intensity of carrier cores can be raised -- many -- in a copy of several sheets -- desorption of metallic compounds -- \*\*\*\* Li -- hard -- coated resin can be further covered more to fitness.

[0126] As a method of obtaining magnetic body distributed carrier cores, In [ although not limited to a method of indicating especially to the following ] this invention, Out of a solution that a monomer and a solvent are distributed or dissolved uniformly, by performing lipophilic-ized processing to a manufacturing method of the polymerizing method which generates particles by polymerizing a monomer, and a metallic oxide especially distributed in carrier-cores particles, A method of obtaining magnetic body distributed resin carrier cores with few fines with sharp particle size distribution is used suitably.

[0127] In the case of a career with which a weight average particle size is used in this invention combining small grain diameter toner which is 1-10 micrometers in order to attain high definition-ization. It is preferred to also diameter[ of a granule ]-ize career particle diameter according to particle diameter of a toner, and even if it makes career particle diameter diameter[ of a granule ]-ize in a manufacturing method mentioned above, it is desirable especially from the ability to manufacture a career with few fines regardless of mean particle diameter.

[0128] A radical polymerization nature monomer can be used as a monomer used for binding resin of carrier-cores particles. For example, styrene; o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methoxy styrene, A styrene derivative like p-ethylstyrene and p-tertiary-butylstyrene; Acrylic acid, Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, acrylic acid n-propyl, Isobutyl acrylate, acrylic acid octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester like acrylic acid phenyl; Methacrylic acid, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate,

methacrylic acid phenyl, Methacrylic acid dimethyl aminomethyl, diethylaminoethyl methacrylate, The methacrylic acid ester like benzyl methacrylate; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate; acrylonitrile, a methacrylonitrile, the acrylamide; methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propylvinyl ether, n-butyl ether, isobutyl ether, beta-KURORU ethyl vinyl ether, Vinyl ether like phenylvinyl ether, p-methylphenyl ether, p-KURORU phenyl ether, p-bromine phenyl ether, p-nitrophenyl vinyl ether, and p-methoxyphenyl vinyl ether; a diene compound like butadiene can be mentioned.

[0129] These monomers are independent, or it can be mixed and used and they can choose a suitable polymer presentation from which the desirable characteristic is obtained.

[0130] As for binding resin of carrier-cores particles, as mentioned above, it is preferred that the bridge is constructed in three dimensions, but it is preferred to use a cross linking agent which has two or more double bonds per monad of polymerization nature as a cross linking agent for making binding resin construct a bridge in three dimensions. As such a cross linking agent, for example Divinylbenzene, aromatic divinyl compound; ethylene glycol diacrylate like divinyl naphthalene, Ethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene-glycol dimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate -- and, [ pentaerythritol doria ] Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol tetra methacrylate, glycerol AKUOKISHI dimethacrylate, N,N-divinylaniline, divinyl ether, a divinylsulfide, and divinyl sulfone are mentioned. These may use two or more kinds, mixing them suitably. It can also mix beforehand into a polymerization nature mixture, and a cross linking agent can also be suitably added in the middle of a polymerization if needed.

[0131] The bisphenols, phenols of epichlorohydrin; phenol resin, urea of aldehyde; urea resin, and aldehyde which become as a starting material of an epoxy resin as a monomer of binding resin of other carrier-cores particles; melamine and aldehyde are mentioned.

[0132] But desirable binding resin is phenol system resin. As the starting material, phenol, m-cresol, 3,5-xyleneol, p-alkylphenol, REZORUSHIRU, a phenolic compound like p-tert-butylphenol, formalin, paraformaldehyde, and an aldehyde compound like furfural are mentioned. Especially combination of phenol and formalin is preferred.

[0133] When using these phenol resin or melamine resin, a basic catalyst can be used as a curing catalyst. Various things used for the usual resole resin manufacture can be used as a basic catalyst. Specifically, an ammonia solution, hexamethylenetetramine, diethyltriamine, and amines like polyethyleneimine can be mentioned.

[0134] In this invention, when metallic compounds contained in carrier cores prevent desorption from a career of that being lipophilic-ization-processed makes sharp particle size distribution of magnetic carrier particles, and metallic-compounds particles, they are preferred. When forming carrier-cores particles which distributed lipophilic-ization-processed metallic compounds, particles insolubilized in a solution generate at the same time a polymerization reaction progresses out of liquid which a monomer and a solvent are distributing or dissolving uniformly. It is thought that there is an operation which a metallic oxide prevents then condensation of an operation incorporated uniformly and with high density inside particles and particles, and makes particle size distribution sharp. When metallic compounds which performed lipophilic-ized processing are used, it is not necessary to use suspension stabilizer like calcium fluoride. Reaction inhibition at the time of carrying out the coat of electrostatic property inhibition by suspension stabilizer remaining in a carrier surface, the heterogeneity of coating resin at the time of a coat, and the reactive resin like silicone resin can be prevented. It makes it easy abolishing evil which accompanies it within the limits of this invention.

[0135] As for lipophilic-ized processing, it is preferred to be processed by a lipophilic-ized processing agent which are organic compounds which have one sort or two sorts or more of functional groups chosen from an epoxy group, an amino group, and a sulfhydryl group, and those mixtures. In particular, the range of the amount of adsorption moisture of this invention is attained easily, and in order to obtain a career where electrification grant ability was stabilized, an epoxy group is used preferably.

[0136] As for a magnetic metal oxide particle, it is preferably preferred at Kami who improves lipophilic property and hydrophobicity of a magnetic metal oxide particle more preferably per magnetic metal oxide particle 100 mass part to be processed by a lipophilic-ized processing agent of 0.2 to 6 mass part 0.1 to 10 mass part.

[0137] As a lipophilic-ized processing agent which has an epoxy group, gamma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) trimethoxysilane, epichlorohydrin, glycidol, and a styrene (meta) metaglycidyl acrylate copolymer are mentioned.

[0138] As a lipophilic-ized processing agent with an amino group, for example gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl methoxy diethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, ethylenediamine, ethylenetriamine, a styrene (meta) acrylic acid dimethylaminoethyl copolymer, isopropanol PIRUTORI (N-aminoethyl) titanate, etc. are used.

[0139]As a lipophilic-ized processing agent which has a sulfhydryl group, mercaptoethanol, mercaptopropionic acid, and gamma-mercapto propyltrimethoxysilane are used, for example.

[0140]Resin in particular that covers the carrier-cores surface does not receive limitation. Specifically, for example Polystyrene, an acrylic resin like a styrene acrylic copolymer, VCM/PVC, vinyl acetate, polyvinylidene fluoride resin, fluorocarbon resin, Perphloro carbon resin, solvent solubility perphloro carbon resin, polyvinyl alcohol, A polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, petroleum resin, cellulose, A cellulosic, novolak resin, low molecular weight polyethylene, saturated alkyl polyester resin, Aromatic polyester resin, polyamide resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, Polyether sulfone resin, polysulfone resin, polyphenylene sulfide resin, Polyether ketone resin, phenol resin, modified phenol resin, mallein resin, Alkyd resin, an epoxy resin, an acrylic resin, unsaturated polyester obtained by a polycondensation of an anhydrous mallein, terephthalic acid, and polyhydric alcohol, Urea resin, melamine resin, urea-melamine resin, xylene resin, toluene resin, guanamine resin, melamine guanamine resin, acetoguanamine resin, GURIPU tar acid resin, furan resin, silicone resin, polyimide resin, polyamide imide resin, Polyetherimide resin and polyurethane resin can be mentioned.

[0141]Silicone resin is especially used preferably from adhesion with a core, and a viewpoint of SUPENTO prevention. Although silicone resin can also be used independently, in order to raise intensity of an enveloping layer and to control to desirable electrification, it is preferred to use together with a coupling agent and to use. Before the part carries out the coat of the resin, as for the above-mentioned coupling agent, it is preferred to be used as what is called a primer agent processed on the carrier-cores surface, and a subsequent enveloping layer can form it in the state with higher adhesion accompanied by a covalent bond.

[0142]As a coupling agent, it is good to use an aminosilane. As a result, an amino group with positive electrostatic property can be introduced into a carrier surface, and a negative electrifying characteristic can be given to a toner good. Since existence of an amino group activates a lipophilic-ized processing agent currently preferably processed by metallic compounds and both of silicone resin, it can improve adhesion with carrier cores of silicone resin further, and can form a firmer enveloping layer by promoting hardening of resin simultaneously.

[0143]Hereafter, an image forming device (image recorder) of a desirable gestalt of an example is explained.

[0144]Drawing 1 is an outline composition model figure of an example of an image forming device according to this invention. Transfer method electrophotography process use, a contact electrifying system, a reversal development method, the Cree nares, and the maximum passage-of-sheets size of an image forming device of this example are the laser beam printers of A3 size.

[0145](1) The overall outline composition a photoconductive drum 1 of a printer is a rotating-drum type electro photography photo conductor (it is hereafter described as a photoconductive drum). As shown in a lamination model figure of drawing 3, this photoconductive drum 1 suppresses interference of light on the surface of the cylinder 1a made from aluminum (conductive drum base), and is carrying out composition which recoated the under-coating layer 1b which raises the upper adhesive property, the photoelectrical load generating layer 1c, and three layers of 1 d of charge transport layers sequentially from the bottom.

[0146]A photoconductive drum of this invention is not restricted above. Drawing 3, drawing 4, and drawing 5 explain typical composition of an electro photography photo conductor below.

[0147]A photosensitive layer is constituted considering an organic photo conductor as the main ingredients, and there is a thing using organic photoconductivity polymer, such as poly vinyl carbazole, as an organic photo conductor or a thing which contained an organic photoconductivity substance of low molecular weight in binding resin.

[0148]As for an electro photography photo conductor of drawing 3, the photosensitive layer 17 is formed on the conductive substrate 16, and this photosensitive layer 17 is the laminated structure of the charge generating layer 19 and the charge transport layer 20 which carried out distributed content of the charge generating material 18 into binding resin. In this case, the charge transport layer 20 is laminated on the charge generating layer 19. As for an electro photography photo conductor of drawing 4, unlike a case of drawing 3, the charge transport layer 20 is laminated under the charge generating layer 19. In this case, charge transport material may contain in the charge generating layer 19. As for an electro photography photo conductor of drawing 5, the photosensitive layer 17 is formed on the conductive substrate 16, and the charge generating material 18 and charge transport material (not shown) contain this photosensitive layer 17 in binding resin. As shown in drawing 5, a photo conductor of the charge generating layer 19 and structure which ranks second and is laminated in order of the charge transport layer 20 is [ among these ] preferred in this invention from the conductive substrate 16 side.

[0149]As the conductive substrate 16, barrel cylinders, such as metal, such as aluminum and stainless steel, paper, and a plastic, a sheet, or a film is used. These barrel cylinders, a sheet, or a film may have a resin layer which contains conductive particles, such as a conductive polymer layer or tin oxide, titanium oxide, and a silver granule child, if needed.

[0150]Between the conductive substrate 16 and the photosensitive layer 17, an under-coating layer (glue line)



with a barrier function and an under-coating function can be provided.

[0151]An under-coating layer is formed for an adhesive improvement of a photosensitive layer, coating nature improvement, protection of a base material, covering of a defect of a base material, electric charge injection improvement from a base material, protection to an electrical breakdown of a photosensitive layer, etc. The thickness is about 0.2–2 micrometers.

[0152]As charge generating material, kinky thread RIUMU, a CHIOPIORIRIUMU system color, phthalocyanine pigment, anthanthrone paints, JIBENZU bilene quinone paints, the Pilatus Ron paints, an azo pigment, indigo paints, quinacridone paints, unsymmetrical kino cyanine, kino cyanine, etc. can be used.

[0153]as charge transport material — a hydrazone system compound, a pyrazoline system compound, a styryl system compound, an oxazol system compound, a thiazole system compound, and doria — a reel methane series compound, a poly aryl alkane system compound, etc. can be used.

[0154]The charge generating layer 19 often distributes the above-mentioned charge generating material by methods, such as a homogenizer, an ultrasonic wave, a ball mill, a vibration ball mill, a sand mill, attritor, and a roll mill, with 0.5–4-times the amount binder resin and a solvent, and it applies and dries and it is formed. Especially the thickness has the preferred range of 0.01–1 micrometer 5 micrometers or less.

[0155]The charge transport layer 20 dissolves in a solvent, and generally applies and forms the above-mentioned charge transport material and binder resin. The mixing ratio of charge transport material and binder resin is 2:1 to about 1:2. As a solvent, chlorine-based hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as ester species, such as ketone, such as acetone and methyl ethyl ketone, methyl acetate, and ethyl acetate, toluene, and xylene, chlorobenzene, chloroform, and a carbon tetrachloride, is used. When applying this solution, for example A dip coating method, a spray coating method, Coating methods, such as a spinner coating method, can be used and temperature of the range of 20 \*\* – 150 \*\* can perform preferably 10 \*\* – 200 \*\* of desiccation under air blasting desiccation or stillness desiccation in 10 minutes – 2 hours for 5 minutes – 5 hours. Especially thickness of a generated charge transport layer has the preferred range of 10–25 micrometers 5–30 micrometers.

[0156]As binding resin used for forming the charge generating layer 19 and the charge transport layer 20, Resin chosen from an acrylic resin, styrene resin, polycarbonate resin, polyarylate, poly SARUHON, polyphenylene oxide, an epoxy resin, polyurethane resin, alkyd resin, unsaturated resin, etc. is preferred. As desirable resin, polyarylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, polycarbonate resin, or diallyl phthalate resin is mentioned especially.

[0157]A charge generating layer or a charge transport layer can be made to contain various additive agents, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and lubricant.

[0158]b) The electrifying means 2 is a contact electrifying device (contact electrification machine) as an electrifying means which carries out charging processing of the peripheral surface of the photoconductive drum 1 uniformly, and this example is a charged roller (roller electrifying device).

[0159]This electrification RO 1 RA 2 makes both ends of the rodding 2a hold by an unillustrated bearing member, respectively, enabling free rotation, and energize it in the direction of a photoconductive drum, is made to weld by pressure with predetermined thrust to the surface of the photoconductive drum 1 with the aggressiveness pressure spring 2e, and follows and rotates to rotation of the photoconductive drum 1. A pressure welding part of the photoconductive drum 1 and the charged roller 2 is the charging part (electrification nip part) a.

[0160]Contact electrification processing of the peripheral surface of the rotation photoconductive drum 1 is carried out at predetermined polarity and potential by impressing electrification bias voltage of predetermined conditions to the rodding 2a of the charged roller 2 from the power supply S1. In this example, electrification bias voltage to the charged roller 2 is the oscillating voltage which superimposed direct current voltage (Vdc) and a volts alternating current (Vac).

[0161]direct-current-voltage; –500V volts alternating current; — it is the oscillating voltage which superimposed frequency f1000Hz, voltage Vpp1400between peaks V, and a sine wave, and contact electrification processing of the peripheral surface of the photoconductive drum 1 is carried out uniformly –500V (dark potential Vd).

[0162]Longitudinal length of the charged roller 2 is 320 mm, and as shown in a lamination model figure of drawing 2, it is 3 lamination which laminated elastic layer 2b, the rheostatic control layer 2c, and 2 d of surface layers from the bottom one by one to an area around of the rodding (support member) 2a. Elastic layer 2b is a foamed sponge layer for reducing an electrifying sound, the rheostatic control layer 2c is a conductive layer for obtaining resistance uniform as the whole charged roller, and 2 d of surface layers are protective layers provided in order to prevent leak from occurring, even if a defect of a pinhole etc. is on the photoconductive drum 1.

[0163]It explains still in detail.

[0164]In drawing 2, a conductive substrate and 2b show an elastic layer, 2c shows a rheostatic control layer, and, as for charge members and 2a, 2 shows 2 d of surface layers. A charged roller may be the composition of elastic layer 2b and 2 d of surface layers without the rheostatic control layer 2c.

[0165]Metal, such as iron, copper, stainless steel, aluminum, and nickel, can be used for the conductive substrate 2a used for this invention. It is required not to spoil conductivity, although plating treatment may be performed

to these surfaces of metal for the purpose of rust prevention or damage resistance grant.

[0166]In the charged roller 2, in order to secure good uniform adhesion over the photo conductor 1 of the charged roller 2, suitable elasticity is given to elastic layer 2b.

[0167]The conductivity of elastic layer 2b is adjusted by adding conducting agents, such as conductive particles, such as carbon black, or alkali metal salt, and ammonium salt, in spring materials, such as rubber. Elasticity is adjusted by addition of process oil, a plasticizer, etc. As a concrete spring material of elastic layer 2b, for example Crude rubber, ethylene propylene diene methylene rubber (EPDM), A styrene butadiene rubber (SBR), silicone rubber, urethane rubber, Resin, such as synthetic rubbers, such as epichlorhydrin rubber, polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), nitril butadiene rubber (NBR), and chloroprene rubber (CR), and also polyamide resin, polyurethane resin, silicone resin, and a fluoro-resin, is also mentioned. Foam of the above-mentioned spring material may be used for elastic layer 2b.

[0168]It is making surface hardness of a charged roller into 30 degrees thru/or 80 degrees in this invention in Aska C, It can control adhering a transfer residual toner to the charged roller surface and the drum surface (adherence), and an inferior transfer picture accompanying an image defect and it by charged roller contamination can be controlled by reducing a toner damage in a nip part of a charged roller and a photoconductive drum further.

[0169]A transfer residual toner adheres that surface hardness of a charged roller is less than 30 degrees in Aska C to the charged roller surface, and uniform electrification becomes impossible.

[0170]If surface hardness of a charged roller exceeds 80 degrees in Aska C, forcing of a toner to a drum will become strong too much, a transfer residual toner will adhere to the drum surface, and a uniform picture will no longer be acquired.

[0171]It is desirable when making surface hardness of a charged roller into 40 degrees thru/or 70 degrees in this invention in Aska C furthermore heightens an above-mentioned effect.

[0172]As for electrical resistance of said elastic layer, it is preferred to have the conductivity of the range of  $1 \times 10^3$  to  $1 \times 10^{10}$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]. Since thickness is based also on a path of a conductive substrate, restriction in particular is not received.

[0173]2 d of surface layers are provided in many cases in order to prevent bleed out on the surface of a charged roller, such as a plasticizer in elastic layer 2b, and to maintain slide nature and smooth nature on the surface of a charged roller. 2 d of surface layers are provided by covering coating or a tube.

[0174]When providing 2 d of surface layers by coating, as a concrete material, resin, such as polyamide resin, polyurethane resin, an acrylic resin, a fluoro-resin, and silicone resin, and also epichlorhydrin rubber, urethane rubber, chloroprene rubber, acrylonitrile rubber, etc. are mentioned. As a coating method, a dip coating method, a roll coating method, a spray coating construction method, etc. are good.

[0175]When providing 2 d of surface layers by covering a tube, as a concrete material, Nylon 12, PFA (ethylene tetrafluoride perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization resin), Thermoplastic elastomer, such as PVDF (polyvinylidene fluoride), FEP (fluorinated ethylene-propylene copolymer) and also a polystyrene system, a polyolefin system, a polyvinyl chloride system, a polyurethane system, a polyester system, and a polyamide system, is mentioned.

[0176]A tube may be a heat contraction nature tube and may be a non-heat contraction nature tube. In order to give moderate conductivity to 2 d of surface layers, conducting agents, such as conductive metallic oxide, such as carbon black and a conductive particle like carbon graphite, conductive titanium oxide, a conductive zinc oxide, conductive tin oxide, are used.

[0177]As for electrical resistance of said surface layer, it is preferred that it is the range of  $1 \times 10^6 - 1 \times 10^{14}$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ].

[0178]As for thickness, it is preferred that it is 2 thru/or 500 micrometers. It is 2 thru/or 250 micrometers more preferably.

[0179]The rheostatic control layer 2c is formed in many cases in order to control resistance of charge members. As a concrete material of the rheostatic control layer 2c, resin, such as polyamide resin, polyurethane resin, a fluoro-resin, and silicone resin, and also epichlorhydrin rubber, urethane rubber, chloroprene rubber, acrylonitrile rubber, etc. are mentioned. Conducting agents, such as conductive metallic oxide, such as carbon black, a conductive particle like carbon graphite, conductive titanium oxide, a conductive zinc oxide, conductive tin oxide, or alkali metal salt, and ammonium salt, can be distributed for the purpose of resistance adjustment also in the rheostatic control layer 2c.

[0180]It provides, when the rheostatic control layer 2c also covers coating or a tube.

[0181]As for electrical resistance of said rheostatic control layer, it is preferred that it is the range of  $1 \times 10^6 - 1 \times 10^{10}$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ].

[0182]As for thickness, it is preferred that it is 10 thru/or 1000 micrometers. It is 10 thru/or 750 micrometers more preferably.

[0183]Measurement of volume resistivity in this invention is performed according to JIS K 6911.

[0184]In drawing 2, 2 f is an electrification roller cleaning member, and it is a cleaning film which has flexibility in this example. This cleaning film 2f is arranged so that an end may be fixed by 2 g of support members which are arranged in parallel to a longitudinal direction of the charged roller 2, and carry out a constant rate of reciprocating movement to the longitudinal direction and the charged roller 2 and contact nip may be formed in a field near the free edge side. The reciprocating-movement drive of the constant rate is carried out for 2 g of support members to a longitudinal direction via a gear train by a drive motor of a printer, and rubbing of 2 d of the charged roller surface layers is carried out with the cleaning film 2f. Thereby, removal of adhesion contaminants (a fines toner, an external additive, etc.) of 2 d of charged roller surface layers is made.

[0185]c) The information writing means 3 is exposure as an information writing means which forms an electrostatic latent image in a field of the photoconductive drum 1 by which charging processing was carried out. There are a direction etc. which used a method of using an LED array, a method of using a semiconductor laser, and a liquid crystal shutter array.

[0186]This example is the laser beam scanner which used a semiconductor laser. laser-scanning-exposure L (image exposure) Output a laser beam modulated from host devices, such as an image reader, corresponding to a picture signal sent to the printer side, and carry out a uniform charging processing side of the rotation photoconductive drum 1 in the exposure position b. An electrostatic latent image corresponding to picture information which carried out scanning exposure is formed in the 1st page of a rotation photoconductive drum one by one because potential irradiated by this laser-scanning-exposure L by a laser beam of the 1st page of a photoconductive drum falls.

[0187]d) The developing means 4 is a developer (development counter) as a developing means which supplies a developer (toner) to an electrostatic latent image on the photoconductive drum 1, and visualizes an electrostatic latent image, and this example is a reversal development device of a two-ingredient magnetic brush development system.

[0188]4a is a developing container, 4b is a nonmagnetic developing sleeve, and this developing sleeve 4b makes a part of that peripheral face expose outside, and is allocated pivotable in the developing container 4a. A magnet roller which fixed 4c to non rotation and was inserted into the developing sleeve 4b, A two component developer which accommodated 4 d in a developer coating braid, and accommodated 4e in the developing container 4a, a developer stirring member allocated in the pars-basilaris-ossis-occipitalis side in the developing container 4a 4 f, and 4 g are toner hoppers, and makes a toner for supply have accommodated.

[0189]A field of the developing sleeve 4b \*(ed) and rotated is coated as a thin layer, and an electrostatic latent image is developed as a toner image because the amount of [ in a developer conveyed by the developing section c ] toner adheres to the 1st page of a photoconductive drum selectively by an electric field by developing bias corresponding to an electrostatic latent image. In this example, a toner adheres to an exposure bright section of the 1st page of a photoconductive drum, and reversal development of the electrostatic latent image is carried out.

[0190]A developer thin layer on the developing sleeve 4b which passed the developing section c is returned to a developer \*\*\*\* part in the developing container 4a with rotation of a continuing developing sleeve.

[0191]In order to maintain toner density of the two component developer 4e in the developing container 4a to predetermined approximately regulated within the limits, It is detected for example, by an optical toner concentration sensor whose toner density of the two component developer 4e in the developing container 4a is not illustrated, drive controlling of the toner hopper 4g is carried out according to the detection information, and a toner in a toner hopper is supplied to the two component developer 4e in the developing container 4a. A toner supplied to the two component developer 4e is agitated by 4 f of stirring members.

[0192]e) A transfer means and the fixing means 5 are transfer devices, and this example is a transfer roller. This transfer roller 5 is made to have welded by pressure to the photoconductive drum 1 with predetermined thrust, and that pressure welding nip part is the transfer section d. This transfer section d is fed with the transfer material (a transferred member, a recording material) P in predetermined control timing from an unillustrated paper feeder style part.

[0193]The transfer material P with which the transfer section d was fed is pinched and conveyed between the rotating photoconductive drum 1 and the transfer roller 5, It is that +2 kV is impressed to the transfer roller 5 from the power supply S3 in the meantime by an example of a transfer bias book of straight polarity whose negative polarity which is the regular electrified polarity of a toner is reverse polarity, and electrostatic image transfer of the toner image by the side of the 1st page of a photoconductive drum is carried out to a field of the transfer material P by which pinching conveyance is carried out one by one in the transfer section d.

[0194]It dissociates from the 1st page of a rotation photoconductive drum one by one, and the transfer material P which received transfer of a toner image through the transfer section d is conveyed to the anchorage device 6 (for example, heat roller fusing device), and is outputted as an image formed matter (a print, a copy) in response to fixing treatment of a toner image.

[0195]Drawing 6 is a figure showing an example of composition of a fixing assembly of this invention. 53 is a

fixing roller, and following rotation is performed, the pressurizing roller 54 welding by pressure to this fixing roller 53, and forming a nip part between the fixing rollers 53. This fixing roller 53 makes a gestalt of a hollow cylinder object, the halogen heater 55 is built in hollow space, and heat supply required for fixing is made. The pressurizing roller 54 is heated by the halogen heater 55. temperature control of a roller — a field of the fixing roller 53 not feeding sheets — the thermo sensitive register 58 as a temperature detector element — or contact arrangement being carried out and the thermo sensitive register 58 to the pressurizing roller 54, Skin temperature of a roller is detected by a change in resistance accompanying the detection temperature, and current control of the halogen heater 55 is performed so that it may become a predetermined value about roller surface temperature with a control device (not shown).

[0196] In the above devices, from the right direction, it shows around by the guide 62, and an unestablished transfer material receives application of pressure and heating by the surface of the fixing roller 53, and it advances into a nip part and paper is back-delivered [ it was fixed to it and ] to it. 59 is a separating claw with a transfer material, the fixing roller 53, or the pressurizing roller 54 to which it was fixed.

[0197] Since thickness (number – tens of micrometers) of the multiplex toner 61 of monochrome of a color picture – four colors is followed, composition of the fixing roller 53 needs to provide a not less than tens of micrometers elastic layer to shafts, such as aluminum. If elasticity is small, being un-established of a toner crevice and a resolving fall by crushing of a toner will be brought about. Since the fluid silicone rubber RTV of a methyl system and a methylvinyl system and an LTV type thing are provided with elasticity, construction material of the above-mentioned elastic layer is preferred. It is good also as multilayered constitution which provided a layer of HTV strong against heat in a surface at the lower layer using above RTV and LTV, and prevented heat deterioration on a rear face of a surface, and peeling. What formed the LTV type elastic layer 52 of dimethyl silicone rubber of 15 rubber hardness (Aska C) 2.5 mm on the aluminum rod 51, and formed 50 micrometers of PFA tube layers 63 on it as this example was fabricated and used for  $\phi 46$ mm. At this time, product hardness was 60 degrees in Aska C. Methylphenyl system silicone rubber can also be used for others.

[0198] Since elasticity may be small compared with the fixing roller 53, it can be simplified, and composition of the pressurizing roller 54 is good for an aluminum shaft to even provide layers, such as HTV and fluorocarbon rubber. Of course, a thing of a fixing roller and an abbreviated identical configuration may be used. In this example, what provided 52 for an LTV type elastic layer of dimethyl silicone rubber of 15 rubber hardness (Aska C) 1.5 mm on the aluminum rod 51 as a pressurizing roller, and formed 50 micrometers of PFA tube layers 63 on it was fabricated and used for  $\phi 46$ mm. At this time, product hardness was 60 degrees in Aska C. Methylphenyl system silicone rubber may be used for others as rubber of a fixing roller and a pressurizing roller. Fixing temperature was made into less than [ ripple\*\*3 \*\* ] at 180 \*\*, and welding pressure was set to 392–588N (40 – 60kgf).

[0199] (2) Printers of an example of a cleanerless system and a toner electrification amount control book are the Cree nares, and a cleaning device for exclusive use from which a transfer residual toner which carries out certain quantity remains is removed to the 1st page of a photoconductive drum after toner image transfer to the transfer material P is not made to provide. A transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum after transfer is carried by the developing section c through the charging part a and the exposure part b with rotation of the continuing photoconductive drum 1, and development simultaneous cleaning (recovery) is carried out by the developer 4 (cleanerless system).

[0200] In this example, as for this, as mentioned above, in the developing section c, a reverse method is rotated and a direction of movement of the 1st page of a photoconductive drum is advantageous [ the developing sleeve 4b of the developer 4 ] to recovery of a transfer plate toner on the photoconductive drum 1. Since a transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum passes along the exposure part b, an exposure process is made from the transfer residual toner, but since there is little quantity of a transfer residual toner, big influence does not appear.

[0201] To a transfer residual toner, electrified polarity as mentioned above merely A thing of normal polarity, a thing of reverse polarity (reversal toner), When what has few electrification quantity is intermingled and reversal toner of them and a toner with little electrification quantity pass the charging part a, a charged roller will carry out toner contamination by adhering to the charged roller 2 more than permission, and poor electrification will be produced.

[0202] In order to make development simultaneous cleaning by the developer 3 of a transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum perform effectively, It is required for the electrified polarity of a transfer residual toner on a photoconductive drum carried by the developing section c to be normal polarity, and for the electrification quantity to be the electrification quantity of a toner which can develop an electrostatic latent image of a photoconductive drum with a developer. About neither reversal toner nor a toner for which electrification quantity is not suitable, it will be able to remove and collect from on a photoconductive drum at a developer, but will be the cause of a poor image.

[0203] Then, in this example, from the transfer section d, it is the photoconductive drum hand-of-cut

downstream, and the toner (developer) electrification quantity control means 7 for arranging the electrified polarity of a transfer residual toner with negative polarity which is normal polarity in a position of the photoconductive drum hand-of-cut upstream from the charging part a is established.

[0204]It is the charging part a further located downstream by arranging the electrified polarity of a transfer residual toner with negative polarity which is normal polarity, and when carrying out charging processing of the 1st page of photoconductive drum top from on this transfer residual toner, reflection power to the photoconductive drum 1 enlarges, and adhesion in the charged roller 2 of a transfer residual toner is prevented.

[0205]Next, recovery of a transfer residual toner in a developing process is described.

[0206]The developer 4 is as having mentioned above and is a cleaner less system which cleans a transfer residual toner simultaneously with development.

[0207]A toner electrification amount for transfer residual toners on the photoconductive drum 1 to be collected by the developer 4 needs to use electrification quantity of an absolute value smaller than an absolute value of electrification quantity when charging processing is carried out at said developer electrification quantity control means. This is what is called electric discharge, and it is because a direction of affinity with a drum will excel if electrification quantity of a transfer residual toner is high, and it is no longer collected by the developer 4 and an image defect is produced.

[0208]However, in order to make transfer residual toners greatly charged in negative polarity by the toner electrification amount control means 7 in order to prevent toner adhesion to the charged roller 2, as mentioned above collect in the developer 4, it is necessary to discharge electricity. The electric discharge is made by the charging part a. That is, exchange electric discharge of the transfer residual toner is carried out by impressing a volts alternating current of 1000 Hz and 1400V to the charged roller 2, as described above. A toner electrification amount after passage can be adjusted with adjustment of an impression volts alternating current to the charged roller 2 for the charging part a by exchange electric discharge. In a developing process, transfer residual toners on the photoconductive drum 1 in which a toner should not be developed are collected by the developer 4 for the above-mentioned reason.

[0209]Preventing adhesion in the charged roller 2 of a transfer residual toner by arranging and carrying out charging processing of TORIBO of a transfer residual toner on the photoconductive drum 1 carried to the charging part a to negative polarity which is normal polarity by the toner electrification amount control means 7 from the transfer section d in this way. Electrification quantity of a transfer residual toner by which charging processing was carried out to negative polarity which is normal polarity by the above-mentioned toner electrification amount control means 7 at the same time the photoconductive drum 1 is charged in predetermined potential with the charged roller 2, Recovery of a transfer residual toner in a developer is also efficiently made by controlling by the developer 4 to suitable electrification quantity which can develop an electrostatic latent image of a photoconductive drum, thereby, there are not poor electrification and a poor image and an image forming device which moreover employed a merit of a cleanerless system efficiently can be provided.

[0210]

[Example]Although this invention is more concretely explained by an example being shown below, this is not limited to this invention at all.

[0211]Below, the manufacturing method of a toner is explained.

[0212](Example 1 of manufacture of black toner) The black toner used for this invention was carried out as following, and was prepared.

[0213]Ion-exchange-water 910 mass part and 0.1-mol [/l. ]  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution 450 mass part were added, number of rotations was adjusted to 12000 rpm, and 55 \*\* was made to warm in the 4 mouth flask for 2 l. provided with the high-speed agitating device TK-homomixer. The carrier fluid system which adds gradually 1.0-mol [/l. ]  $\text{CaCl}_2$  solution 68 mass part here, and contains minute difficulty water solubility dispersing agent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was prepared.

[0214]On the other hand, a dispersoid system is - styrene monomer. 160 mass parts and n-butyl methacrylate monomer 40 mass parts and carbon black 15 mass parts and saturated polyester resin Ten mass parts (the polycondensation thing of bisphenol A and isophthalic acid, the acid value 12, and 60 \*\* of glass transition points)

- Carixarene 2 mass parts and divinylbenzene 0.2 mass parts and ethylene glycol diacrylate 0.2 mass parts and low softening point material 30 mass parts (diester wax Mw=1200, Mn=800, Mw/Mn=1.5, penetration 5.0)

After distributing the above-mentioned mixture for 3 hours using attritor, it corned for 12 minutes, having supplied the dispersed matter which added 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 mass part which is a polymerization initiator in the above-mentioned carrier fluid, and maintaining number of rotations. After having replaced the stirrer with the propeller impeller from the high-speed stirrer after that, carrying out temperature up of the internal temperature to 60 \*\* and making a polymerization continue by 50 rotations for 5 hours, temperature up was carried out to 80 \*\* over 1 hour, and the polymerization was continued after that for 4



hours.

[0215]The slurry after the end of a polymerization was cooled, rinsing and desiccation were carried out, and black particles (1) were obtained. When particle size distribution was measured for the obtained black particles (1) with the Coulter counter, the weight mean diameter was 6.9 micrometers.

[0216]To 100 copies of obtained black particles (1), 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and black toner (1) was obtained. Physical properties are shown in Table 1.

[0217](Example 2 of manufacture of black toner) Black toner (2) was prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for changing the addition of the divinylbenzene of the example 1 of manufacture of black toner into 0.3 mass parts from 0.2 mass parts.

[0218](Example 3 of manufacture of black toner) Black toner (3), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of black toner from 0.2 mass parts to 0.1 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.1 mass parts from 0.2 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 70 \*\*.

[0219](Example 4 of manufacture of black toner) Black toner (4), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of black toner from 0.2 mass parts to 0.25 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.25 mass parts from 0.2 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for having continued reaction temperature and time at 55 \*\*, and having continued the polymerization at 8 hours and 80 \*\* for 2 hours.

[0220](Example 5 of manufacture of black toner) Black toner (5), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of black toner from 0.2 mass parts to 0.05 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.05 mass parts from 0.2 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 80 \*\*.

[0221](Example 6 of manufacture of black toner) Black toner (6) was prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for changing the addition of the low softening point material of the example 1 of manufacture of black toner into ten mass parts.

[0222](Example 7 of manufacture of black toner) Black toner (7), The low softening point material of the example 1 of manufacture of black toner was changed into paraffin wax ( $M_w=2000$ ,  $M_n=700$ ,  $M_w/M_n=2.9$ , penetration 5.0), and it prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for making the addition into 70 mass parts.

[0223]

(Example 8 of manufacture of black toner)

– styrene n-butyl methacrylate divinylbenzene ethylene Glico (the polycondensation thing of bisphenol A and isophthalic acid.) RUJIAKURIRETO copolymer (60 \*\* of glass transition points) 100 mass parts and carbon black 7 mass parts and saturated polyester resin Five mass parts 60 \*\* of acid value 10 glass transition points  
– Carixarene 1 mass part and low softening point material Twelve mass parts (diester wax  $M_w=1200$ ,  $M_n=800$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , penetration 5.0)

Preliminary mixing of the above-mentioned mixture was carried out with the Henschel mixer, melt kneading was carried out at the temperature of 130 \*\* with the 2 axis extrusion kneading machine, coarse grinding was carried out after cooling using the hammermill, and, subsequently the pulverizing mill by an air jet method ground. This was classified and black particles (2) were obtained.

[0224]To black particle (2) 100 obtained mass part, 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and black toner (8) was obtained.

[0225](Example 9 of manufacture of black toner) Conglobation processing was performed using the processing unit of the type which a rotor rotates the black particles (2) obtained in the example 8 of manufacture of black toner, and performs surface treatment, and black particles (3) were obtained.

[0226]To black particle (3) 100 obtained mass part, 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and black toner (9) was obtained.

[0227](Example 10 of manufacture of black toner) Black toner (10), The low softening point material of the example 1 of manufacture of black toner is changed into paraffin wax ( $M_w=2250$ ,  $M_n=1500$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , penetration 1.0), Except for having changed the addition of ethylene glycol diacrylate into 0.3 mass parts from 0.2 mass parts, and having changed the addition of divinylbenzene into 0.3 mass parts from 0.2 mass parts further, it prepared like the example 1 of manufacture of black toner.

[0228](Example 11 of manufacture of black toner) Black toner (11), The low softening point material of the

example 1 of manufacture of black toner is changed into paraffin wax ( $M_w=600$ ,  $M_n=400$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , penetration 13.0), Furthermore ethylene glycol diacrylate and divinylbenzene were not added, but it prepared like the example 1 of manufacture of black toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 70 °C.

[0229](Example 12 of manufacture of black toner) Black toner (12), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of black toner is changed into 0.3 mass parts from 0.2 mass parts, Low softening point material was changed into paraffin wax ( $M_w=1800$ ,  $M_n=1000$ ,  $M_w/M_n=1.8$ , penetration 2.6), and it prepared like the example 1 of black toner manufacture except for making the addition into 12 mass parts.

[0230](Example 1 of manufacture of yellow toner) The yellow toner used for this invention was carried out as following, and was prepared. Ion-exchange-water 910 mass part and 0.1-mol  $[\text{L}]$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution 450 mass part were added, number of rotations was adjusted to 12000 rpm, and 55 °C was made to warm in the 4 mouth flask for 2 l. provided with the high-speed agitating device TK-homomixer. The carrier fluid system which adds gradually 1.0-mol  $[\text{L}]$   $\text{CaCl}_2$  solution 68 mass part here, and contains minute difficulty water solubility dispersing agent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was prepared.

[0231]on the other hand -- a dispersoid system - styrene monomer (the polycondensation thing of bisphenol A and isophthalic acid.) 160 mass parts and n-butyl methacrylate monomer 40 mass parts and C.I. pigment yellow 93 15 mass parts and saturated polyester resin Ten mass parts The acid value 12 and 60 °C of glass transition points

- Carixarene 2 mass parts and divinylbenzene 0.1 mass parts and ethylene glycol diacrylate 0.1 mass parts and low softening point material 20 mass parts (diester wax  $M_w=1100$ ,  $M_n=800$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , penetration 5.0)

It is a polymerization initiator after distributing the above-mentioned mixture for 3 hours using attritor.

[0232]It corned for 12 minutes, having supplied the dispersed matter which added 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 mass part in the above-mentioned carrier fluid, and maintaining number of rotations.

After having replaced the stirrer with the propeller impeller from the high-speed stirrer after that, carrying out temperature up of the internal temperature to 65 °C and making a polymerization continue by 50 rotations for 5 hours, temperature up was carried out to 85 °C over 1 hour, and the polymerization was continued after that for 4 hours.

[0233]The slurry after the end of a polymerization was cooled, rinsing and desiccation were carried out, and yellow particles (1) were obtained. When particle size distribution was measured for the obtained black particles (1) with the Coulter counter, the weight mean diameter was 6.6 micrometers.

[0234]To yellow particle (1) 100 obtained mass part, 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and yellow toner (1) was obtained. Physical properties are shown in Table 1.

[0235](Example 2 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (2) was prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for changing the addition of the divinylbenzene of the example 1 of manufacture of yellow toner into 0.2 mass parts from 0.1 mass parts.

[0236](Example 3 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (3), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of yellow toner from 0.1 mass parts to 0.05 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.05 mass parts from 0.1 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 70 °C.

[0237](Example 4 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (4), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of yellow toner from 0.1 mass parts to 0.15 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.15 mass parts from 0.1 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for having continued reaction temperature and time at 55 °C, and having continued the polymerization at 8 hours and 80 °C for 2 hours.

[0238](Example 5 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (5), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of yellow toner from 0.1 mass parts to 0.025 mass parts. Furthermore, the addition of divinylbenzene was changed into 0.025 mass parts from 0.1 mass parts, and it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 80 °C.

[0239](Example 6 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (6) was prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for changing the addition of the low softening point material of the example 1 of manufacture of yellow toner into seven mass parts.

[0240](Example 7 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (7), The low softening point material of the example 1 of manufacture of yellow toner was changed into paraffin wax ( $M_w=2000$ ,  $M_n=700$ ,  $M_w/M_n=2.9$ , penetration 5.0), and it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for making the addition into 60 mass parts.

[0241]

(Example 8 of manufacture of yellow toner)

- styrene n-butyl meta-\*\*\*\*\*-\*\* vinylbenzene ethylene-glycol-diacrylate copolymer (60 \*\* of glass transition points) 100 mass parts and C.I. pigment yellow 93 7 mass parts and saturated polyester resin Five mass parts . (The polycondensation thing of bisphenol A and isophthalic acid, 60 \*\* of acid value 10 glass transition points)

- Carixarene 1 mass part and low softening point material Eight mass parts (diester wax Mw=1100, Mn=800, Mw/Mn=1.5, penetration 5.0)

Preliminary mixing of the above-mentioned mixture was carried out with the Henschel mixer, melt kneading was carried out at the temperature of 130 \*\* with the 2 axis extrusion kneading machine, coarse grinding was carried out after cooling using the hammermill, and, subsequently the pulverizing mill by an air jet method ground. This was classified and yellow particles (2) were obtained.

[0242]To yellow particle (2) 100 obtained mass part, 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and yellow toner (8) was obtained.

[0243](Example 9 of manufacture of yellow toner) Conglobation processing was performed using the processing unit of the type which a rotor rotates the yellow particles (2) obtained in the example 8 of manufacture of yellow toner, and performs surface treatment, and yellow particles (3) were obtained.

[0244]To yellow particle (3) 100 obtained mass part, 1.0 mass parts were added, uniform diffusion of the titania impalpable powder which performed 1.0 mass parts and canal processing for the silica impalpable powder which performed canal processing was carried out using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd., and yellow toner (9) was obtained.

[0245](Example 10 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (10), The low softening point material of the example 1 of manufacture of yellow toner is changed into paraffin wax (Mw=2250, Mn=1500, Mw/Mn=1.5, penetration 1.0), Except for having changed the addition of ethylene glycol diacrylate into 0.2 mass parts from 0.1 mass parts, and having changed the addition of divinylbenzene into 0.2 mass parts from 0.1 mass parts further, it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner.

[0246](Example 11 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (11), The low softening point material of the example 1 of manufacture of yellow toner is changed into paraffin wax (Mw=600, Mn=400, Mw/Mn=1.5, penetration 13.0), Furthermore ethylene glycol diacrylate and divinylbenzene were not added, but it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for having made reaction temperature and time into 10 hours at 70 \*\*.

[0247](Example 12 of manufacture of yellow toner) Yellow toner (12), The addition of ethylene glycol diacrylate of the example 1 of manufacture of yellow toner is changed into 0.2 mass parts from 0.1 mass parts, Low softening point material was changed into paraffin wax (Mw=950, Mn=500, Mw/Mn=1.9, penetration 8.6), and it prepared like the example 1 of manufacture of yellow toner except for making the addition into 40 mass parts.

[0248]

[Table 1]



例 No.	低軟化物質				物性			
	低軟化点物質 分子量分布(Mw/Mn)	低軟化点物質 含有量(質量%)	低軟化点物質 針入度	低軟化点物質 重量平均分子量 (Mw)	THF 不溶分 (%)	平均円形度	重量平均径 ( $\mu$ m)	個数変動係数 (%)
例 1 (K1)	1.5	11.7	5.0	350,000	35.0	0.977	6.9	25
例 2 (K2)	1.5	11.7	5.0	700,000	42.3	0.975	6.9	25
例 3 (K3)	1.5	11.7	5.0	70,000	27.6	0.972	6.9	25
例 4 (K4)	1.5	11.7	5.0	950,000	56.1	0.979	6.9	25
例 5 (K5)	1.5	11.7	5.0	30,000	23.8	0.974	6.9	25
例 6 (K6)	1.5	4.2	5.0	350,000	37.5	0.982	6.9	25
例 7 (K7)	2.9	23.5	5.0	350,000	34.0	0.964	6.9	25
例 8 (K8)	1.5	9.6	5.0	145,000	25.5	0.937	6.9	25
例 9 (K9)	1.5	9.6	5.0	145,000	24.6	0.955	6.9	25
例 10 (K10)	1.5	11.6	1.0	700,000	60.0	0.977	6.9	25
例 11 (K11)	1.5	11.7	13.0	70,000	11.0	0.971	6.9	25
例 12 (K12)	1.8	5.0	2.6	450,000	28.2	0.979	6.9	25
例 1 (Y1)	1.5	8.1	5.0	150,000	19.0	0.973	6.6	31
例 2 (Y2)	1.5	8.1	5.0	450,000	22.7	0.974	6.6	31
例 3 (Y3)	1.5	8.1	5.0	30,000	8.9	0.976	6.6	31
例 4 (Y4)	1.5	8.1	5.0	700,000	28.6	0.976	6.6	31
例 5 (Y5)	1.5	8.1	5.0	10,000	4.6	0.970	6.6	31
例 6 (Y6)	1.5	3.0	5.0	150,000	17.4	0.983	6.6	31
例 7 (Y7)	2.9	20.9	5.0	150,000	18.2	0.967	6.6	31
例 8 (Y8)	1.5	6.6	5.0	100,000	10.5	0.934	6.6	31
例 9 (Y9)	1.5	6.6	5.0	100,000	9.6	0.957	6.6	31
例 10 (Y10)	1.5	8.1	1.0	450,000	35.0	0.974	6.6	31
例 11 (Y11)	1.5	8.1	13.0	30,000	2.0	0.976	6.6	31
例 12 (Y12)	1.9	15.0	8.5	50,000	18.4	0.970	6.6	31

[0249](Examples 1 thru/or 12 of manufacture of magenta toner and a cyanogen toner) The magenta toner used for this invention, As colorant a cyanogen toner A magenta coloring agent (C. I. pigment red 122), And except for using cyanogen colorant (C. I. pigment blue 15:3), the magenta toner 1 thru/or 12 and the cyanogen toners 1 thru/or 12 were prepared like the examples 1 thru/or 12 of manufacture of yellow toner. Physical properties are shown in Table 2.

[0250]

[Table 2]

トナ-No.	低軟化物質			トナ-物性				
	低軟化点物質分子 量分布(Mw/Mn)	低軟化点物質含 有量(質量%)	低軟化点物質 針入度	トナ-THF 可溶分 重量平均分子量 (Mw)	THF 不溶分 (%)	平均円形度	重量平均径 (μm)	係数変動係数 (%)
77777777-1 (M1)	1.5	8.1	5.0	160,000	19.0	0.973	6.6	31
77777777-2 (M2)	1.5	8.1	5.0	460,000	22.7	0.974	6.6	31
77777777-3 (M3)	1.5	8.1	5.0	30,000	8.9	0.976	6.6	31
77777777-4 (M4)	1.5	8.1	5.0	710,000	28.6	0.976	6.6	31
77777777-5 (M5)	1.5	8.1	5.0	20,000	4.6	0.970	6.6	31
77777777-6 (M6)	1.5	3.0	5.0	160,000	17.4	0.983	6.6	31
77777777-7 (M7)	2.9	23.6	5.0	160,000	18.2	0.967	6.6	31
77777777-8 (M8)	1.5	6.6	5.0	100,000	10.5	0.984	6.6	31
77777777-9 (M9)	1.5	6.6	5.0	100,000	9.6	0.967	6.6	31
77777777-10 (M10)	1.5	8.1	1.0	55,000	35.0	0.974	6.6	31
77777777-11 (M11)	1.5	8.1	13.0	460,000	2.0	0.976	6.6	31
77777777-12 (M12)	1.9	15.0	8.6	60,000	18.4	0.970	6.6	31
77777777-1 (C1)	1.5	8.1	5.0	145,000	19.0	0.973	6.6	31
77777777-2 (C2)	1.5	8.1	5.0	445,000	22.7	0.974	6.6	31
77777777-3 (C3)	1.5	8.1	5.0	30,000	8.9	0.976	6.6	31
77777777-4 (C4)	1.5	8.1	5.0	695,000	28.6	0.976	6.6	31
77777777-5 (C5)	1.5	8.1	5.0	10,000	4.6	0.970	6.6	31
77777777-6 (C6)	1.5	3.0	5.0	145,000	17.4	0.983	6.6	31
77777777-7 (C7)	2.9	23.6	5.0	145,000	18.2	0.967	6.6	31
77777777-8 (C8)	1.5	6.6	5.0	100,000	10.5	0.934	6.6	31
77777777-9 (C9)	1.5	6.6	5.0	100,000	9.6	0.957	6.6	31
77777777-10 (C10)	1.5	8.1	1.0	40,000	35.0	0.974	6.6	31
77777777-11 (C11)	1.5	8.1	13.0	445,000	2.0	0.976	6.6	31
77777777-12 (C12)	1.9	15.0	8.6	45,000	18.4	0.970	6.6	31

[0251]The manufacturing method of a career is explained below.

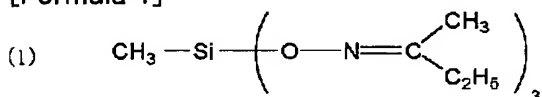
[0253] On the other hand, toluene 20 mass part, butanol 20 mass part, water 20 mass part, and ice 40 mass part are taken in a 4 mouth flask. After adding mixture 40 mass part of 15 mol of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , and 10 mol of  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2$ , the mixture was stirred at 50°C for 24 hours. The mixture was then cooled to 0°C, and 100 ml of 10% aqueous sodium hydroxide solution was added. The mixture was stirred for 1 hour, and then extracted with 100 ml of diethyl ether. The organic layer was washed with 100 ml of 10% aqueous sodium hydroxide solution, and then dried with anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed by distillation, and the residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: hexane/ethyl acetate = 10/1) to obtain 10.5 g of compound 10.

The siloxane was fully washed with water after that, it dissolved in the toluene-methyl-ethyl-ketone butanol mixed solvent, and the silicone varnish of 10% of the solid part was prepared.

[0255] This career was 33 micrometers in 50% particle diameter, the content of the particles of 2/3 or less particle diameter ( $2D/3 \geq$ ) of 50% particle diameter was 3.2 volume %, and the value of SF-1 was 113.

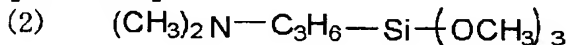
[0256]

[Formula 1]



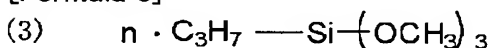
[0257]

[Formula 2]



[0258]

[Formula 3]



[0259] (Example 2 of manufacture of a magnetic carrier) By classifying the career obtained in the example 1 of manufacture, the coated carrier 2 whose diameter of 50% by volume average is 13 micrometers was obtained.

[0260] (Example 3 of manufacture of a magnetic carrier) By classifying the career obtained in the example 1 of manufacture, the coated carrier 3 whose diameter of 50% by volume average is 70 micrometers was obtained.

[0261] (Example 4 of manufacture of a magnetic carrier) The ferrite carrier core material obtained in the example 4 of manufacture was ground and classified, and, in the diameter of 50% by volume average, the content of the particles of 2/3 or less particle diameter ( $2D/3 \geq$ ) of particle diameter obtained the ferrite carrier core material of 4.2 volume % 50% at 36 micrometers.

[0262] To the above-mentioned core material, the resin coat was performed like the example 1 of manufacture, and the coated carrier 4 was obtained to it. The value of SF-1 of this career was 139.

[0263] The physical properties of the coated carriers 1-4 which were obtained as for the account of the upper are shown in Table 3.

[0264]

[Table 3]

	体積平均による 50%径(μm)	SF-1
コートキャリア 1	33	113
コートキャリア 2	13	112
コートキャリア 3	70	115
コートキャリア 4	36	139

[0265] Below, the manufacturing method of a charged roller is explained.

[0266] (Example 1 of manufacture of a charged roller) To EPDM100 mass part, a proper quantity of conductive-carbon-black 40 mass part, paraffin oil 50 mass part, a foaming agent, cross linking agents, and other combination drugs were added and kneaded, and the conductive compound 1 was produced. Next, after carrying out vulcanization molding of said compound to rodding made from stainless steel 6 mm in diameter, the outer diameter was ground and the elastic layer 1 which is 3-mm-thick foam was produced.

[0267] Next, conductive-carbon-black 14.5 mass part was blended with ether system thermoplasticity urethane elastomer (Aska C hardness;58) 10 mass part, and melt kneading was carried out for 10 minutes at 180 \*\* using the pressure type kneader. After cooling, after the grinder ground, it pelletized using the single screw extruder.

[0268] The inside diameter obtained the seamless tube of 10.5 [mm] and the thickness 500 [μm] for this pellet using the extrusion machine. This tube is called the tube A below.

[0269] Using the same pellet, the disc-like sheet (5 mm in diameter and 3 mm in thickness) was produced with heat pressing, and immersion neglect was carried out for seven days at the paraffin oil which is a softener of said elastic layer 1. When the rate of a weight change and volume resistivity before and behind neglect were measured with this sheet, the rate of a weight change was 0.03%, and volume resistivity is before neglect, and it is after  $1.9 \times 10^6 \Omega \text{cm}$  and neglect, and was almost changeless with  $2.0 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ .

[0270] Apart from this, at one end of an ethylene butylene rubber chain, a polystyrene molecule chain, The olefin crystal blended with the reverse end conductive-carbon-black of thermoplastic-elastomer (Aska C hardness;58) 100 mass part connected by covalent bond 14 mass part, and has already carried out melt kneading to it for 10 minutes at 200 \*\* using a pressure type kneader. After cooling, after the grinder ground, it pelletized using the single screw extruder. The inside diameter obtained the seamless tube of 11.5 [mm] and the thickness 200 [μm] for this pellet using the extrusion machine. This tube is called the tube B below.

[0271] Then, after inserting the elastic layer 1 and covering a tube, having blown air into the tube A and

expanding an outer diameter to it, the tube B was covered with the same method as the outside, and the charged roller 1 was obtained.

[0272] Each characteristic of the obtained charged roller 1 was as follows.

[0273]

Electric resistance value;

Low-humidity/temperature environment (the temperature of 15 \*\*, 10% of humidity, henceforth, L/L environment) 1.0 M ohm of 1.2M-ohm high-humidity/temperature environment (temperature [ of 32.5 \*\* ], 80% of humidity, henceforth, H/H environment) surface hardness ; 58 degrees (Aska C)

[0274] The aluminium foil of 10-mm width is stuck on the periphery of a charged roller, it twists around it, the direct current voltage 250V is impressed between rodding and aluminum foil, and an electric resistance value is ohm-meter HIOKI3119 DIGITAL Momega. It is the value measured using HITESTER (made by Hioki E.E.).

[0275] Surface hardness (Aska C) is performed using the Aska C rubber hardness meter (made by Polymers Meter company), and calculates a numerical value by five-point average. Measurement is measured by single-sided 4.9N (500g) load.

[0276] (Example 2 of manufacture of a charged roller) In the example 1 of manufacture, the charged roller 2 was similarly obtained except making into 28 degrees Aska C hardness of the thermoplastic elastomer using the Aska C hardness of the thermoplastic elastomer used for the tube A to 28 degrees and the tube B.

[0277] (Example 3 of manufacture of a charged roller) In the example 1 of manufacture, the charged roller 3 was similarly obtained except making into 85 degrees Aska C hardness of the thermoplastic elastomer using the Aska C hardness of the thermoplastic elastomer used for the tube A to 85 degrees and the tube B.

[0278] (Example 4 of manufacture of a charged roller) In the example 1 of manufacture, the charged roller 4 was similarly obtained except making into 37 degrees Aska C hardness of the thermoplastic elastomer using the Aska C hardness of the thermoplastic elastomer used for the tube A to 37 degrees and the tube B.

[0279] (Example 5 of manufacture of a charged roller) In the example 1 of manufacture, the charged roller 5 was similarly obtained except making into 76 degrees Aska C hardness of the thermoplastic elastomer using the Aska C hardness of the thermoplastic elastomer used for the tube A to 76 degrees and the tube B.

[0280] <Example 1> yellow toner 1, the magenta toner 1, the cyanogen toner 1, and the black toner 1 were mixed with the coated carrier 1 with 8% of toner density, respectively, and the binary system developer of four colors was produced.

[0281] Next, it converted into a main part like drawing 7 which converted as the developer of color copying machine CP2100 (made by Canon) of marketing was shown in drawing 1, and equipped the intermediate transfer belt. As a developing sleeve, what adjusted the shape of surface type for the phi16mm SUS sleeve to Rz=9.0 by sandblast treatment was used (the combination of a toner is shown in Table 4).

[0282] The toner electrification control means was equipped in this example, and impressed electromotive force was set to -800V.

[0283] The charged roller 1 is used as charge members. This charged roller 1 is energized in the direction of a photoconductive drum, and is made to weld by pressure with predetermined thrust to the surface of a photoconductive drum.

It follows and rotates to rotation of a photoconductive drum.

The pressure welding part of a photoconductive drum and a charged roller is a charging part (electrification nip part).

[0284] Furthermore in this example, the electrification bias voltage to a charged roller is the oscillating voltage which superimposed direct current voltage (Vdc) and a volts alternating current (Vac).

[0285] It is the oscillating voltage which superimposed direct-current-voltage; -500V volts alternating current; frequency f1000Hz, voltage Vpp1400 between peaks V, and a sine wave, and, more specifically, contact electrification processing of the peripheral surface of the photoconductive drum 1 is carried out uniformly -500V (dark potential Vd).

[0286] The cleaning unit was removed and it was set as the development contrast 250V and the reversal contrast 150V with fogging, and the developing bias which has a discontinuous AC electric field was impressed, the above-mentioned binary system developer was used, the drawing broth was carried out under 23 \*\*/60% of environment, and the fixing examination was done. A result is shown in Table 5.

[0287] Image output was performed under 15 \*\*/10% and 30 \*\*/80% of environment, and the development result which performed the consecutive copy of 10,000 sheets was further shown in Tables 6 and 7 using the original manuscript of 10% of an image face product ratio.

[0288] An above-mentioned image forming means understands that image quality is also good, the image change and member contamination by a consecutive copy are also small, and toner scattering is also dramatically good satisfactorily.

[0289] [Fixable valuation method]

(Fixing starting temperature) Temperature control of the temperature of a fixing assembly heating unit is carried

out for the undecidedness arrival picture created with the described method at intervals of 5 \*\* in a temperature requirement (100 \*\* – 230 \*\*), You make it established, rubbing of the obtained fixed image is carried out twice in the SHIRUBON paper to which the load of 4900 N/m<sup>2</sup> was applied, and the image concentration decreasing rate before and behind rubbing makes temperature used as 10% or less fixing starting temperature. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: Fixing starting temperature is less than 140 \*\*.

B: Fixing starting temperature is not less than 140 \*\* less than 150 \*\*.

C: Fixing starting temperature is not less than 150 \*\* less than 160 \*\*.

D: Fixing starting temperature is not less than 160 \*\*.

[0290](Fixing stability) On conditions with a heating unit preset temperature of 170 \*\*, the undecidedness arrival picture created with the described method is fed by 10,000-sheet continuation, and the fixability of the 1st sheet and the 10,000th sheet is checked. Rubbing of the obtained fixed image is carried out twice in the SHIRUBON paper to which the load of 4900 N/m<sup>2</sup> was applied, and it is assumed that it will be established if the image concentration decreasing rate before and behind rubbing will be 10% or less. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: The 10,000-sheet passage-of-sheets back is established, and it is 10% or less of a decreasing rate the first stage.

B: Although established the first stage, it is not less than 10% of a rate of density lowering of what offsets and is not after 10,000-sheet passage of sheets.

C: Although established the first stage, after 10,000-sheet passage of sheets is offset, and dirt has produced it at the rear face.

D: It has offset in the first stage.

[0291](High-temperature-offset-proof nature) Fixing temperature is raised, the maximum temperature which an offset phenomenon does not generate visually is made into high-temperature-offset free temperature, and it is considered as the index of offset-proof nature. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: High-temperature-offset free temperature is not less than 210 \*\*.

B: High-temperature-offset free temperature is not less than 200 \*\* less than 210 \*\*.

C: High-temperature-offset free temperature is not less than 190 \*\* less than 200 \*\*.

D: High-temperature-offset free temperature is less than 190 \*\*.

[0292](Image gloss degree (gross) measurement) Nippon Denshoku Industries PG-3D (theta= 75 degrees of incidence angles) was used for the degree-of-brilliance measuring instrument used for this invention, and the standard plane used the black glass of the degree of brilliancy 96.9. As a chart, nine solid patch undecidedness arrival pictures of 30 mm x 30-mm size were outputted on 4024 papers made from Xerox (75g paper), or CLC-SK paper (made by Canon).

[0293](Picture gross difference) Nine solid patch images of 30 mm x 30-mm size are outputted on 4024 papers made from Xerox (75g paper, Leger size), or CLC-SKA3 size paper (made by Canon), Sheets were fed on heating unit preset temperature [ of 170 \*\* ], and process speed 100mm/a second of conditions.

[0294]From a viewpoint of the flattery nature of fixing temperature, the difference of the average gloss value of three picture tip parts at the time of one sheet feeding sheets and the average gloss value of three picture rear end parts was evaluated. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: A gross difference is less than five.

B: A gross difference is less than [ 5 or more ] ten.

C: A gross difference is less than [ 10 or more ] 15.

D: A gross difference is 15 or more.

[0295](Black character recognition in solid ones) 4024 papers made from Xerox (75g paper.) On Leger size or CLC-SKA3 size paper (made by Canon), the green of 30 mm x 30-mm size, The picture which allotted the character of 0.5 mm x 0.5-mm size was outputted into red and a blue solid patch image, and sheets were fed on heating unit preset temperature [ of 180 \*\* ], and process speed 120mm/a second of conditions.

[0296]The check method hits rectilinear-propagation light from 30 slant to a patch top character, and checks a character visually from the position of 30 degrees of an opposite hand. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: It is and is easy to carry out character recognition of the moderate gloss difference to a background and a character, and a background does not glare, either.

B: Character recognition is easy although a character assimilates to a background a little.

C: A character assimilates to a background or a background cannot distinguish a flash character easily.

D: A character assimilates to a background or, in a background, a flash character can hardly distinguish.

[0297](Black character recognition in glossy paper) A commercial 75-degree gross outputted the character image of 0.5 mm x 0.5-mm size on 40 or more glossy paper, and fed sheets on heating unit preset temperature

[ of 180 \*\* ], and process speed 60mm/a second of conditions.

[0298]The check method hits rectilinear-propagation light from 30 slant to a character, and checks a character visually from the position of 30 degrees of an opposite hand. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: It is and is easy to carry out character recognition of the moderate gloss difference to a background and a character.

B: Character recognition is easy although a character assimilates to a background a little.

C: A character assimilates to a background and it is hard to distinguish a flash character.

D: A character assimilates to a background or, in a background, a flash character can hardly distinguish.

[0299](OHT transparency) The transmissivity to the quantity of each toner per unit area of the fixed image obtained on the OHP sheet is measured, and transparency is evaluated using the numerical value in toner mass  $0.60 \text{ dg/m}^2$  per unit area. The measuring method of transmissivity is indicated below.

[0300]Measurement of transmissivity uses Shimadzu recording spectrophotometer UV2200 (made by Shimadzu Corp.), OHP film independent transmissivity is made into 100%, and, in the case of magenta toner, in the case of;550-nm yellow toner, the transmissivity in the maximal absorption wavelength in;650nm is measured in the case of;410-nm cyanogen toner. it was alike to that extent, and it responded and the following four ranks estimated.

A: Transmissivity is not less than 70%.

B: Transmissivity is not less than 60% of less than 70%.

C: Transmissivity is not less than 50% of less than 60%.

D: Transmissivity is less than 50%.

[0301][Development nature valuation method]

(Image concentration change) Image concentration is measured with the Macbeth densimeter or a color reflection density plan (for example, Colorreflection densitometer X-RITE 404 A manufactured by X-Rite Co.). The difference of initial concentration and the concentration after 10,000-sheet durability estimates.

It exceeds B:0.1% A:0.1% or less, exceeds C:0.2% 0.2% or less, and exceeds D:0.3% 0.3% or less. [0302]

(Measurement of fogging) Measurement of fogging was measured using REFLECTOMETER MODEL TC-6DS (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.), and was computed with the following formula. Few directions of a fogging value are good.

Fogging (reflectance;%) = (reflectance;% of standard paper) - (reflectance;% of the white solid part of a sample)

It exceeds B:1.2% A:1.2% or less, exceeds C:1.6% 1.6% or less, and exceeds D:2.0% 2.0% or less. [0303]

(Electrification quantity change) Electrification quantity change evaluated the amount of electrification quantity value changes after the durable early stages of the developer in a developing container, and 10,000-sheet passage of sheets based on the following valuation basis.

A: Variation is 10% or less.

B: Variation exceeds 10% and it is 15% or less.

C: Variation exceeds 15% and it is 20% or less.

D: Variation exceeds 20%.

[0304](Transfer efficiency) Transfer efficiency evaluated the rate of the toner basis weight transferred in the paper to the toner basis weight which developed the developer after 10,000-sheet passage of sheets to the photo conductor under the N/N condition using the image forming device shown in drawing 7 based on the following valuation basis.

Not less than A:90%.

It exceeds B:80% and is less than 90%.

It exceeds C:70% and is less than 80%.

Less than D:70%.

[0305](Solid homogeneity) The density difference of five points estimated the solid part picture on the obtained transfer paper A, B, C, and D.

It exceeds B:0.1% A:0.1% or less, exceeds C:0.2% 0.2% or less, and exceeds D:0.3% 0.3% or less. [0306](Charged roller dirt) Charged roller dirt observed the roller surface visually, observed the image defect further, and evaluated it based on the following valuation basis.

A: As for a defect, a roller surface and a picture are not accepted at all.

B: Although dirt is accepted in a roller surface a little in the second half of durability, don't appear in a picture.

C: In the second half of durability, dirt is accepted in a roller surface a little, and some nonuniformity arises also in a picture.

D: In the second half of durability, the dirt of a roller surface is severe and nonuniformity arises also in a picture.

[0307](Drum \*\*\*\*) Drum \*\*\*\* observed the drum surface visually, observed the image defect further, and evaluated it based on the following valuation basis.

A: As for a defect, the drum surface and a picture are not accepted at all.

- B: Although the fall of drum surface gloss is accepted a little in the second half of durability, don't appear in a picture.
- C: In the second half of durability, a crack is found in the drum surface a little, and some stripe arises also in a picture.
- D: In the second half of durability, a deep crack is found in the drum surface and a stripe arises also in a picture.

[0308](Drum weld) Drum weld observed the drum surface visually, observed the image defect further, and evaluated it based on the following valuation basis.

A: As for a defect, the drum surface and a picture are not accepted at all.

B: Although dirt is accepted in the drum surface a little in the second half of durability, don't appear in a picture.

C: In the second half of durability, dirt is accepted in the drum surface a little, and some nonuniformity arises also in a picture.

D: In the second half of durability, the dirt on the surface of a drum is severe, and nonuniformity arises also in a picture.

[0309]It evaluated like Example 1 except changing into the combination of a toner as changed into <Examples 2 thru/or 10> example 1 and shown in Table 4. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0310]It evaluated like Example 1 except changing into the combination of a member as changed into Examples 11 thru/or 13 and the <15 thru/or 18> example 1 and shown in Table 4. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0311]It evaluated like Example 1 except changing into <Example 14> example 1 and changing a fixing member into Si roller of the surface hardness from a PFA roller. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0312]It evaluated like Example 1 except using polyester resin of the molecular weight which changes into <Examples 19 and 20> example 1, and shows outermost superficial layer resin of a photoconductive drum in Tables 6 thru/or 7 from polyarylate resin. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0313]It changed into <Example 21> example 1, the toner electrification control means was removed, and it evaluated like Example 1 except equipping with a cleaning blade. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0314]The fixing assembly which changed into <Example 22> example 1 and uses a PFA roller was removed, and it evaluated like Example 1 except equipping with the belt fixing assembly which uses a PFA tube instead. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0315]It evaluated like Example 1 except changing into combination as changed into the <comparative example 1 thru/or 7> example 1 and shown in Tables 3 thru/or 7. A result is shown in Tables 5 thru/or 7.

[0316]

[Table 4]



	ﾌﾟﾗｯｸ ﾄﾅｰ No.	ｲﾛｰ ﾄﾅｰ No.	ﾏﾔﾝﾄ ﾄﾅｰ No.	ｼｱﾝ ﾄﾅｰ No.	Mw(k)－ Mw(y)	Mw(k)－ Mw(m)	Mw(k)－ Mw(c)	低軟化点物質 含有量差 (Bk－Y)	低軟化点物質 含有量差 (Bk－M)	低軟化点物質 含有量差 (Bk－C)
実施例 1	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 2	2	2	2	2	250,000	240,000	255,000	3.6	3.6	3.6
実施例 3	1	3	3	3	320,000	320,000	320,000	3.6	3.6	3.6
実施例 4	3	3	3	3	40,000	40,000	40,000	3.6	3.6	3.6
実施例 5	6	6	6	6	200,000	190,000	205,000	1.2	1.2	1.2
実施例 6	7	7	7	7	200,000	190,000	205,000	2.6	2.6	2.6
実施例 7	8	8	8	8	45,000	45,000	45,000	3.0	3.0	3.0
実施例 8	9	9	9	9	45,000	45,000	45,000	3.0	3.0	3.0
実施例 9	10	10	10	10	250,000	240,000	255,000	3.6	3.6	3.6
実施例 10	11	11	11	11	40,000	40,000	40,000	3.6	3.6	3.6
実施例 11	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 12	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 13	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 14	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 15	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 16	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 17	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 18	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 19	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 20	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 21	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
実施例 22	1	1	1	1	200,000	190,000	205,000	3.6	3.6	3.6
比較例 1	4	1	1	1	800,000	790,000	805,000	3.6	3.6	3.6
比較例 2	5	1	1	1	－120,000	－130,000	－115,000	3.6	3.6	3.6
比較例 3	1	4	4	4	－350,000	－360,000	－345,000	3.6	3.6	3.6
比較例 4	1	5	5	5	340,000	330,000	340,000	3.6	3.6	3.6
比較例 5	1	2	2	2	－100,000	－110,000	－95,000	3.6	3.6	3.6
比較例 6	2	3	3	3	670,000	670,000	670,000	3.6	3.6	3.6
比較例 7	12	12	12	12	400,000	390,000	405,000	－10.0	－10.0	－10.0

[0317]  
[Table 5]

	定着部材 構成	定着 開始 温度	1 万枚通紙 後での定着 安定性	耐高温 オフセット性	先端後端の グロス差	色トナリヘタ 中の黒文字 認識	光沢紙中の 黒文字認識	OHT 透過性
実施例 1	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	PFA ロータ	B	A	A	A	A	A	B
実施例 3	PFA ロータ	A	A	B	B	A	A	A
実施例 4	PFA ロータ	A	A	B	B	C	C	A
実施例 5	PFA ロータ	C	B	C	B	A	A	B
実施例 6	PFA ロータ	A	B	A	B	A	A	C
実施例 7	PFA ロータ	A	B	B	A	A	A	B
実施例 8	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	B
実施例 9	PFA ロータ	C	A	A	A	A	A	C
実施例 10	PFA ロータ	B	C	B	B	C	C	C
実施例 11	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 12	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 13	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 14	Si ロータ	B	B	B	B	A	A	B
実施例 15	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 16	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 17	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 18	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 19	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 20	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 21	PFA ロータ	A	A	A	A	A	A	A
実施例 22	PFA フェア	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	PFA ロータ	D	B	A	B	A	A	C
比較例 2	PFA ロータ	C	C	D	C	C	D	B
比較例 3	PFA ロータ	D	A	A	A	B	A	D
比較例 4	PFA ロータ	A	C	D	D	B	A	A
比較例 5	PFA ロータ	B	B	A	B	D	A	B
比較例 6	PFA ロータ	B	C	D	D	D	A	A
比較例 7	PFA ロータ	B	C	D	B	A	A	B

[0318]

[Table 6]

	二成分コート 番号	クリンク プレート有無	帯電方式 (クーラ No.)	帯電ロー 表面硬度	感光ドラム 最表層結着 樹脂種	感光ドラム 最表層結着 樹脂分子量	画像 濃度変化	1万枚通紙 後ガリ	帯電量 変化	帯電 ロー汚れ	転写 効率	ベタ 均一性	ドラム 削れ	ドラム 磨耗
実施例 1	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	1	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	A	B	A	A	B
実施例 4	1	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	B	B	B	A	C
実施例 5	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	1	無	1	58	ホリリット	150,000	B	C	C	B	C	B	A	C
実施例 7	1	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	C	C	C	A	C
実施例 8	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	B	B	B	A	B
実施例 9	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 10	1	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	C	B	B	A	C
実施例 11	2	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 12	3	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 13	4	無	1	58	ホリリット	150,000	B	B	B	A	A	A	C	A
実施例 14	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 15	1	無	2	28	ホリリット	150,000	A	A	A	C	A	B	A	B
実施例 16	1	無	3	85	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 17	1	無	4	37	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	C	A	C
実施例 18	1	無	5	76	ホリリット	150,000	A	A	A	B	A	B	A	B
実施例 19	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 20	1	無	1	58	ホリリット	58,000	A	B	B	C	B	B	C	B
実施例 21	1	有	1	58	ホリリット	220,000	A	A	A	B	B	B	A	C
実施例 22	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 2	1	無	1	58	ホリリット	150,000	D	D	D	B	C	B	A	B
比較例 3	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	C	C	C	A	D
比較例 4	1	無	1	58	ホリリット	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 5	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	A	A	A	B	B	A	A
比較例 6	1	無	1	58	ホリリット	150,000	D	C	D	C	C	C	A	C
比較例 7	1	無	1	58	ホリリット	150,000	A	B	B	B	D	C	A	A

	二成分コート キヤ77 No.	クレーニング プレート有無	帯電方式 (V・No.)	帯電ロー 表面硬度	感光ドラム 最表層結着 樹脂種	感光ドラム 最表層結着 樹脂分子重	画像 濃度変化	1万枚 通紙後 カブリ	帯電量 変化	帯電 ロー汚れ	転写 効率	ヘタ 均一性	ドラム 削れ	ドラム 露着
実施例 1	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	A	B	A	A	B
実施例 4	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	B	B	B	A	C
実施例 5	1	無	1	56	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	C	C	B	C	B	A	C
実施例 7	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	C	C	C	A	C
実施例 8	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	B	B	B	A	B
実施例 9	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 10	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	C	B	B	A	C
実施例 11	2	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 12	3	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 13	4	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例 14	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	B	B	B	A	A	A	C	A
実施例 15	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 16	1	無	2	28	ポリアリレート	150,000	A	A	A	C	A	B	A	B
実施例 17	1	無	3	85	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	C	A	C
実施例 18	1	無	4	37	ポリアリレート	150,000	A	A	A	B	A	B	A	B
実施例 19	1	無	5	76	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 20	1	無	1	58	ポリアリレート	58,000	A	B	B	C	B	B	C	B
実施例 21	1	有	1	58	ポリアリレート	220,000	A	A	A	B	B	B	A	C
実施例 22	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	B	A
比較例 1	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 2	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	B	C	B	A	B
比較例 3	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 4	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	C	C	C	A	B
比較例 5	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	D	D	D	C	C	C	A	D
比較例 6	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	A	A	A	B	B	A	A
比較例 7	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	D	C	D	C	C	C	A	C
比較例 7	1	無	1	58	ポリアリレート	150,000	A	B	B	B	D	C	A	A

[0320]

[Effect of the Invention] In this invention, the developer which specified the relation of the weight average molecular weight in the molecular weight distribution measured by GPC (gel permeation chromatography) of the tetrahydrofuran (THF) extractives of this black toner, yellow toner, magenta toner, and a cyanogen toner is used. therefore -- the electrophotographic properties of each chromatic toner become the same -- many -- even if it performs the continuous print of several sheets, image concentration is stabilized and the image formation method excellent in durable stability without fogging is acquired.

[0321] The fixability of a toner image can fully be secured and black toner and other toners can consider it as a uniform degree of brilliancy (gross) in the tip of a heating material top picture, the back end, and also several multi-sheet passage of sheets.

[0322] A multicolor toner carries out mixed colors enough, and color reproduction nature is good and can acquire the picture excellent in the transparency of the film (OHP) picture for over head projectors.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]**It is an approximate account figure showing an example of the image forming device by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 2]**It is an approximate account figure showing an example of the charged roller by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 3]**It is an approximate account figure showing an example of the electro photography photo conductor by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 4]**It is an approximate account figure showing other examples of the electro photography photo conductor by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 5]**It is an approximate account figure showing other examples of the electro photography photo conductor by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 6]**It is an approximate account figure showing an example of the fixing assembly by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Drawing 7]**It is an approximate account figure showing a feasible image forming device for the image formation method by which it is applied to this invention, and in which it deals.

**[Description of Notations]**

1 Photo conductor

2 Electrifying means

5 Transfer means

4b Developing sleeve

---

**[Translation done.]**

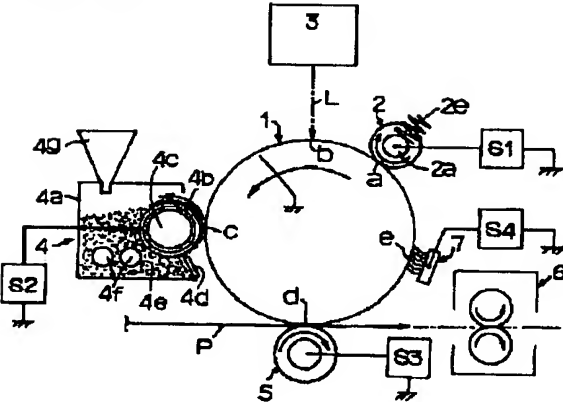
**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

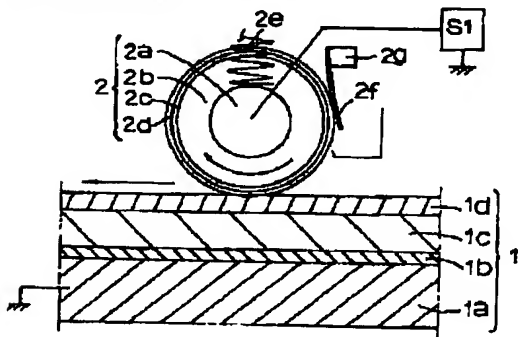
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

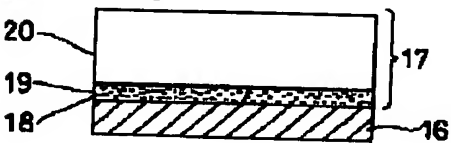
[Drawing 1]



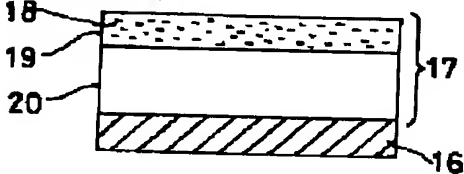
[Drawing 2]



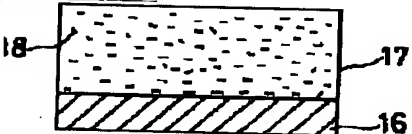
[Drawing 3]



[Drawing 4]

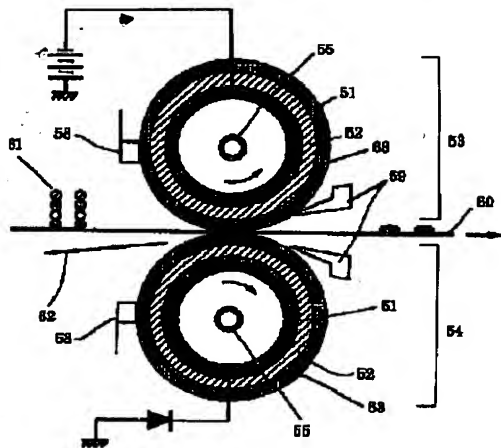


[Drawing 5]

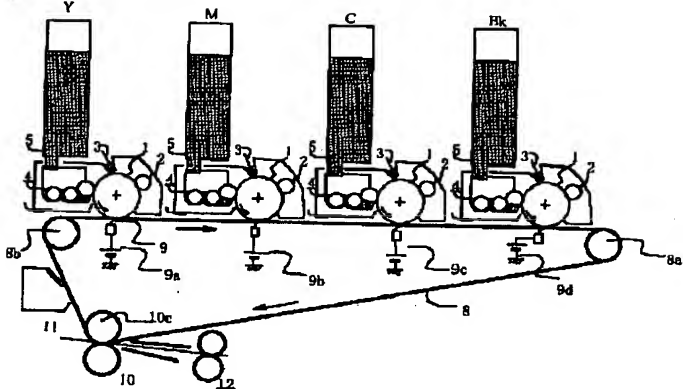


Drawing 6]





[Drawing 7]



[Translation done.]